

Mário Rui da Cunha Pereira

**Fotofísica de Porfirinas e Ftalocianinas em Matrizes de
TiO₂ preparadas pelo método de Sol-Gel**

Tese de Doutoramento em Ciências – Área de conhecimento em Física

UNIVERSIDADE DO MINHO

BRAGA 2004

À minha esposa Ana Paula
Aos nossos filhos Miguel & Mariana
A toda a minha Família e Amigos

Agradecimentos

O longo percurso que culminou na apresentação desta tese teve como actor principal o doutorando a quem agora cabe a tarefa de a defender. Este percurso não foi porém solitário mas antes efectuado na companhia de várias pessoas que contribuíram de modo positivo para o seu desfecho. Essas pessoas sabem a importância para mim da sua colaboração mas é importantes que os demais também o saibam. Daí o meu sincero agradecimento:

Ao Professor Doutor João Alves Ferreira por ter aceitado orientar o meu trabalho de doutoramento e que ao disponibilizar toda sua experiência e saber permitiu o seu enriquecimento.

Ao Doutor Graham Hungerford por toda a paciência que revelou quando foi necessário colocar nos trilhos todo o trabalho cortando no acessório e focando no essencial e por se ter disponibilizado para se constituir como meu co-orientador. Será sempre um prazer poder partilhar dos seus vastos conhecimentos nesta área do saber.

À Professora Doutora Isabel Calado Ferreira pelo incentivo e pelo apoio desde a minha contratação para o Departamento de Física da UM e durante a realização deste trabalho.

À Doutora Teresa Viseu, pela sua amizade, pelo incentivo e pelos esclarecimentos que sempre disponibilizou.

Ao Mestre António Pereira pela sua colaboração na aplicação da técnica de difusão dinâmica de luz e análise dos resultados obtidos.

À Doutora Cacilda Moura por ter disponibilizado o equipamento de espectroscopia Raman do Departamento de Física da UM e pela ajuda na interpretação dos espectros obtidos.

Ao Doutor Michael Smith, pela cedência do equipamento de TGA do Departamento de Química da UM bem como a aquisição e análise das curvas termogravimétricas.

À Eng.^a Fernanda Guimarães pelo apoio prestado na aquisição das imagens AFM.

Ao Professor Doutor José Luís Figueiredo do Departamento de Química da faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pela realização das isotérmicas de adsorção física de gases bem como pela preciosa ajuda na sua análise.

Ao Professor Doutor José da Silva Cavaleiro e à Prof^a Doutora Maria Graça Neves do Departamento de Química da Universidade de Aveiro pela sua colaboração ao nível

da síntese de porfirinas de titânio bem como na discussão de alguns dos comportamentos reaccionais das porfirinas.

Ao Sr. Azevedo pela aquisição dos espectros de raios X e pelo apoio na sua análise.

To the European Science Foundation for supporting my transient absorption measurements at the Lund University and to Professor Villy Sundström for the advise and for receiving me at the Chemical Centre. I also specially thank Pasi Myllyperkio for all the support on the transient absorption measurements.

Ao Eng.^o Cunha que permitiu manter todo o equipamento utilizado sempre funcional.

À Universidade do Minho que financiou o meu trabalho nomeadamente na apresentação de algumas das suas partes em eventos internacionais.

Ao meu colega de gabinete, Doutor Ricardo Mendes Ribeiro principalmente pela boa vontade mostrada ao abdicar do computador do nosso gabinete que ficou totalmente ao meu dispor.

E a todos os colegas e amigos cujo incentivo e camaradagem permitiram manter ao longo destes anos a perseverança necessária aos objectivos maiores.

Resumo

O estudo do comportamento de porfirinas e ftalocianinas incorporadas em matrizes sólidas de sol-gel tem vindo a registar uma crescente atenção por parte da comunidade científica na última década fundamentalmente por necessidade de inovação tecnológica ao nível de novos materiais. De facto, as características estruturais e químicas destes materiais possibilitam um sem número de aplicações que passam sobretudo pela produção de sistemas de conversão fotovoltaica e por novos componentes para a optoelectrónica.

Este trabalho consistiu, numa primeira fase, na preparação e caracterização de matrizes de TiO₂ preparada pelo método de sol-gel. O processo de preparação visou desenvolver uma técnica fiável e reproduzível de preparação de matrizes sob a forma de blocos (ou monólitos) que apresentassem qualidades ópticas e mecânicas necessárias ao seu manuseamento e para estudos de espectroscopia de moléculas incorporadas no seu interior. A caracterização foi efectuada recorrendo a métodos físicos e ópticos tais como as isotérmicas BET, a difusão de luz dinâmica, DLS, e a Microscopia de Força Atómica, AFM. As matrizes preparadas apresentam propriedades diferentes conforme é utilizado ou não a N,N-dimetilformamida, DMF, como agente anti-fracturas sendo de destacar o diferente tipo de crescimento do gel que se reflecte nas suas porosidades (microporos e mesoporos, respectivamente) bem como nas suas áreas específicas e na dimensão dos seus nódulos. Esta caracterização é fundamental para uma melhor compreensão das várias interacções presentes quando são incorporadas porfirinas e ftalocianinas fundamentalmente devido ao facto de a matriz sólida de sol-gel se comportar como um componente activo no sistema.

O estudo destes sistemas foi efectuada recorrendo basicamente a técnicas ópticas: espectroscopia de absorção e de emissão, medição de tempos de vida de fluorescência e medição de anisotropias. Os resultados obtidos para os corantes incorporados foram comparados com estudos em solução de modo a se obter uma melhor percepção das alterações provocadas pelo seu confinamento, nomeadamente ao nível da transferência electrónica, ao nível da agregação/dimerização e ao nível da estabilidade das espécies incorporadas.

Inicialmente foram estudadas duas porfirinas sulfonadas, a meso-tetra-sulfoxifenil-porfina, TSPP, e a meso-tetra-sulfoxifenil-porfina de zinco, ZnTSPP. No caso da porfirina de zinco verificou-se a perda do metal central com a exposição a meios ácidos, nomeadamente durante a incorporação nas matrizes de sol-gel de TiO₂. Foram efectuados estudos com porfirinas de hidrogénio carboxiladas, nomeadamente a mesoporfirina IX, MP, e a meso-tetra-carboxifenil-porfina, TCPP, tendo sido observados fenómenos de agregação e degradação que se revelaram praticamente inexistente para o caso da TCPP. Medidas de anisotropia permitiram verificar o grau de ligação à matriz de sol-gel. No caso das porfirinas metálicas, foram incorporadas a meso-tetra-fenil-porfina de ferro (III), FeTPP, a meso-tetra-fenil-porfina de magnésio, MgTPP, e a meso-tetra-fenil-porfina de hidróxi-alumínio(III), AlOHTPP, tendo-se concluído que a porfirina de alumínio é a que apresenta maior estabilidade quando incorporada nestes sistemas. Esta porfirina também apresenta uma tendência natural para

sofrer alguma dimerização em solução, cujo valor da energia livre, ΔH , bem como da constante de dimerização, k_d , foram calculados.

A preparação de sistemas mistos porfirina/ftalocianina resultou numa diminuição demasiado elevada na fluorescência da porfirina indicando valores de eficácia de transferência de energia superiores aos esperados o que nos levou a tentar verificar quais os processos envolvidos com principal relevo na interação entre as duas espécies do par dador/aceitador. Assim, pôde ser verificada a existência de processos de transferência radiativa e não radiativa entre a porfirina e a ftalocianina envolvendo esta última processos dinâmicos e estáticos com a formação de complexos no estado fundamental.

Índice

<i>Introdução</i>	<i>1</i>
<i>Capítulo 1 - Processos de Interação de Corantes incorporados em matrizes de TiO₂</i>	<i>2</i>
1.1 Matrizes Vítreas de Sol-Gel	2
1.1.1 Princípios Básicos	2
1.1.2 Sol-gel de TiO ₂	11
1.2 Porfirinas e Ftalocianinas	13
1.3 Processos de Interação	20
1.3.1 Supressão Dinâmica e Estática da Fluorescência	21
1.3.2 Transferência de Energia	24
1.3.3 Processos de Agregação/Dimerização	32
<i>Capítulo 2 - Breve abordagem aos métodos, técnicas e instrumentos</i>	<i>37</i>
2.1 Técnicas e Instrumentação Fundamentais de Espectroscopia Óptica	37
2.1.1 Espectroscopia de Absorção	38
2.1.2 Absorção Transiente	38
2.1.3 Espectroscopia de Emissão	41
2.1.4 Temporização de Fótons Únicos	42
2.1.5 Polarização da Fluorescência	44
2.2 Outras Técnicas	46
2.2.1 Termogravimetria	46
2.2.2 Isotérmicas de Adsorção Física de Gases (BET)	47
2.2.3 Difusão de Luz Dinâmica (DLS)	49
2.2.4 Difração de Raios X	51
2.2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)	51
2.2.6 Difusão Raman	52
<i>Capítulo 3 - Preparação e caracterização da Matriz de Sol-Gel</i>	<i>54</i>
3.1 Seleção e Ajuste dos Precursores	55
3.2 Análise do Processo de Gelificação	56
3.3 Processo de secagem	65
3.4 Conclusões	83
<i>Capítulo 4 - Fotofísica de Porfirinas e Ftalocianinas em Sol-Gel</i>	<i>86</i>
4.1 Estudos preliminares com Porfirinas Sulfonadas	86
4.1.1 Estudos em solução	87

4.1.2 Estudos em sol-gel _____	94
4.2 Porfirinas Não Metálicas Carboxiladas _____	97
4.2.1 Mesoporfirina IX e Similares _____	99
4.2.2 Meso-tetra-carboxifenil-porfina _____	128
4.2.3 Análise das Anisotropias Resolvidas no Tempo _____	140
4.3 Porfirinas Metálicas _____	144
4.3.1 Estudos em solução _____	145
4.3.2 Estudos em sol-gel _____	148
4.4 Análise de sistemas AlOHTPP/CIAIPc _____	153
4.4.1 Estudos em solução _____	154
4.4.2 Estudos em Sol-gel _____	181
4.5 Conclusões _____	191
<i>Capítulo 5 - Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras _____</i>	<i>193</i>
<i>Anexo A – Rendimentos Quânticos em Solução _____</i>	<i>196</i>
<i>Anexo B - Obtenção dos valores teóricos de Ro _____</i>	<i>198</i>
<i>Anexo C – Publicações _____</i>	<i>199</i>
<i>Referências Bibliográficas _____</i>	<i>202</i>

Introdução

A utilização de matrizes sólidas preparadas pelo método de sol-gel tem registado ao longo das últimas décadas um interesse constantemente actualizado pelas múltiplas possibilidades de investigação e aplicação que são descobertas quer pela introdução de novas técnicas de análise quer pela elaboração de novas vias de preparação de matrizes com base em novos precursores.

A par deste desenvolvimento, as capacidades de incorporação de outras moléculas na sua estrutura permitiu a obtenção de um leque muito mais vasto de propriedades únicas com aplicações que vão desde a catálise de reacções até à preparação de matrizes para aplicação em sensores e na optoelectrónica, passando por dispositivos mais eficazes de fotoconversão. Por outro lado, permite fornecer um meio físico com propriedades muito variadas, para conduzir estudos destas moléculas em meios confinados.

Esta versatilidade advém de vários factores dos quais se destacam as boas propriedades ópticas dos materiais obtidos, principalmente ao nível da transparência numa vasta região do espectro electromagnético, materiais porosos, que tanto podem encerrar em si outras moléculas como permitir a sua migração selectiva. A acrescentar a estas propriedades juntam-se ainda os factos das características da estrutura poderem ser razoavelmente controladas e o processo de obtenção da matriz sólida não necessitar de recorrer a temperaturas diferentes da ambiente.

A utilização de porfirinas e ftalocianinas nestes sistemas tem merecido alguma atenção da comunidade científica internacional. Este interesse na incorporação deste tipo de moléculas prende-se com a sua aplicabilidade em sistemas de fotoconversão e no desenvolvimento de sensores e tem-se pautado por estudos na incorporação em filmes de dióxido de titânio preparados por diferentes técnicas. O estudo em sol-gel na forma de blocos é, até à data, muito reduzido. Dada a tendência para estes sistemas revelarem um comportamento diferente quando sujeitas a confinamento, diferenças essas motivadas por diversos factores ambientais que vão desde a proximidade indutora de agregação/dimerização, até à interacção com o próprio suporte, um estudo mais centrado nestes sistemas torna-se necessário.

Este trabalho possui duas partes que, embora distintas, se complementam numa sequência cuja lógica reside na necessidade de obtenção e caracterização de uma matriz de suporte estável e interessante do ponto de vista científico, descrita no Capítulo 3, para a incorporação e estudo fotofísico de vários tipos de porfirinas nestes meios confinados, Capítulo 4.

Capítulo 1 - Processos de Interação de Corantes incorporados em matrizes de TiO₂

1.1 Matrizes Vítreas de Sol-Gel

1.1.1 Princípios Básicos

A primeira preparação de materiais vítreos através do método de sol-gel foi obtida por Ebelman e Graham (1, 2) no século XIX, que nos seus estudos sobre geles de sílica puderam observar que a hidrólise de tetraetil ortosilicato, Si(OC₂H₅)₄, em condições de catálise ácida resultava na produção de SiO₂. Porém as limitações impostas pela incapacidade de evitar a fractura dos vidros durante o processo de secagem que, por esse facto, tinha que ser muito longo (cerca de um ano) fizeram com que a comunidade industrial e científica perdesse o interesse nestes materiais e se afastasse durante quase um século ficando apenas a atenção da comunidade científica centrada em alguns fenómenos paralelos como é o caso dos anéis de Liesegang (3).

Durante a década de trinta do século passado um novo impulso na investigação sobre estes materiais surgiu assente em dois vectores principais ligados a interesses particulares: Geffcken (4) revelou a capacidade de produção de filmes de óxidos que a empresa Schott Glass desenvolveu (Schroeder 5); a comunidade mineralogista aproveitou e desenvolveu uma técnica para obtenção de pós homogéneos para os seus estudos de equilíbrios de fase (Kistler 6, Ewel 7), técnica que a indústria nuclear explorou para a preparação de microesferas de óxidos radioactivos para as células de combustível dos reactores nucleares. Contemporaneamente a estes avanços desenrolava-se uma disputa entre diferentes teorias de interpretação físico-química do processo que levaram à aceitação final da teoria apresentada por Hurd (8) em que o sol-gel é composto por um esqueleto do óxido metálico rodeado por uma fase líquida que preenche os espaços vazios da estrutura e que, devido à sua porosidade, é contínua.

A atenção da comunidade científica e industrial só regressou em força com os trabalhos de Roy *et al.* (9, 10, 11) e resultou essencialmente da demonstração de que era possível obter um produto com características vítreas por uma via totalmente diferente da tradicional fusão de óxidos. Além disso, as baixas temperaturas usadas, o grau de pureza muito superior ao obtido pelas técnicas tradicionais (só dependente da pureza dos reagentes iniciais e minimizando as contaminações por migração de constituintes dos recipientes utilizados no processo “quente”) e as qualidades ópticas finais apresentadas eram importantes vantagens. Uma vantagem adicional resultava da possibilidade de preparação de cerâmicos inovadores à base de óxidos de Al, Ti, Si, Zr, etc., que seriam impossíveis de obter pelos métodos tradicionais.

O facto dos materiais resultantes apresentarem uma grande porosidade, traduzida simultaneamente em grandes áreas eficazes, aliada à possibilidade de incorporação e confinamento de diferentes moléculas orgânicas no interior da matriz sólida que podem interagir entre si, abriu todo um leque de novas áreas de investigação e de aplicações que levaram a um aumento exponencial da atenção que a comunidade científica e industrial dedicaram a estes sistemas nas décadas seguintes até aos nossos dias.

Na década de sessenta os trabalhos de Yoldas (12, 13) e de Yamane *et al.* (14) mostrando que podem ser produzidos monólitos através do controlo rigoroso do processo de secagem levaram ao interesse da indústria da cerâmica e a um novo grande impulso na investigação nesta área, embora segundo alguns autores (Brinker 15) esta seja a área tecnologicamente menos importante.

A preparação do sol-gel, desde a escolha dos reagentes até ao produto final pretendido, envolve um complexo conjunto de etapas em que diversos processos químicos e físicos estão presentes. Enquanto que os processos químicos são comuns independentemente do tipo de produto final pretendido, serão os processos físicos finais que irão determinar as principais características do sol-gel final.

1.1.1.1 Processos Químicos

A denominação de Sol-Gel para esta técnica de preparação de materiais advém de uma das suas etapas mais importantes (e porque não mais fascinantes) que consiste no momento de transição de uma fase *sol* para uma fase *gel*. O termo *sol* é normalmente utilizado para descrever um sistema constituído por partículas sólidas coloidais (isto é, com dimensões entre 1 e 100 nm) dispersas num fluido. Devido à sua reduzida massa, as forças gravitacionais a que estas partículas estão sujeitas podem ser negligenciáveis o que se traduz numa fase estável no fluido ao mesmo tempo que a sua inércia é suficientemente pequena para as mesmas partículas apresentarem movimentos brownianos. Quanto ao termo *gel* denomina os sistemas formados por estruturas rígidas de partículas coloidais que encerram uma fase líquida. De outra forma, quando os monómeros constituintes do coloide se juntam formando macromoléculas cujas dimensões preenchem toda a solução, dizemos que temos um *gel* (Brinker 15, Iler 16). Convém desde já esclarecer que, embora o termo Sol-Gel seja a designação da técnica de preparação de materiais vítreos, por uma razão de economia, também será utilizado ao longo deste trabalho como designação dos materiais assim obtidos.

A fase inicial de preparação de materiais pelo método do sol-gel envolve a reacção química de um precursor, um alcóxido de um metal (de forma química geral $M(OR)_x$, em que R corresponde a um grupo alquilo e x corresponde ao estado de oxidação do metal) em dois passos que consistem essencialmente numa reacção de hidrólise seguida de uma reacção de substituição.

O primeiro passo é iniciado com a mistura do precursor com água na presença de um co-solvente alcoólico, sob forte agitação. A reacção que se irá iniciar traduz-se na hidrólise do metal que pode ser descrita como se mostra no esquema reaccional seguinte:



Neste passo o centro nucleofílico das moléculas de água “ataca” o metal central do alcóxido deficiente de electrões devido à presença do oxigénio fortemente electronegativo, formando uma espécie intermediária pentavalente, após a qual a transferência de um protão é seguida da quebra da ligação dos grupos ROH (Hench 17). Este processo geral pode dividir-se em dois processos ligeiramente diferentes conforme a reacção ocorra com catálise básica ou ácida. Estes dois processos foram devidamente estudados por Zerda e Hoang's (18) que os esquematizaram da seguinte maneira:

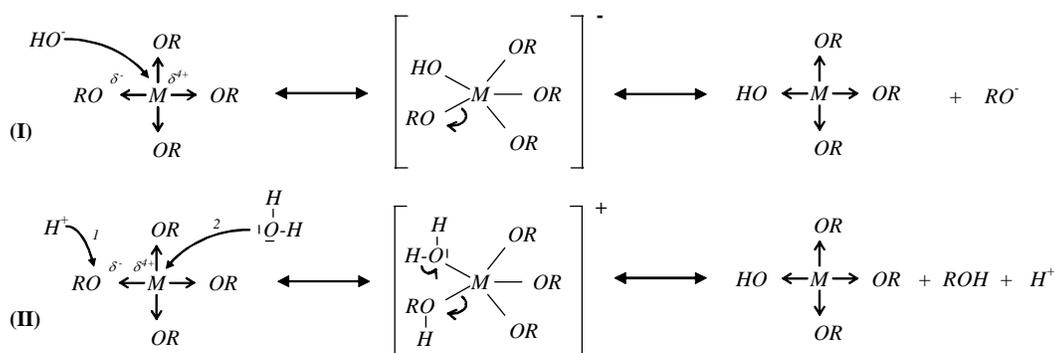


Figura 1.1.1 – Esquema dos processos de hidrólise com catálise básica (I) e ácida (II).

Neste trabalho escolheu-se seguir a reacção com catálise ácida principalmente devido às propriedades do sol-gel resultante bem como a aspectos de natureza prática. De facto, estudos efectuados sobre as propriedades dos materiais obtidos seguindo as duas vias mostraram que, além do processo de preparação se revelar mais moroso e complexo em termos de etapas de preparação, os materiais obtidos através de catálise básica apresentam-se menos porosos e formados por particulados de maiores dimensões que se revelam piores em termos de propriedades ópticas (Buckley 19). Estas características resultam de a catálise básica originar um crescimento do sol a partir de centros de crescimento com grande ramificação que colapsam durante a secagem formando um estado condensado. A grande dimensão das partículas componentes do sol-gel origina uma significativa difusão da luz contribuindo deste modo para a menor qualidade óptica ao mesmo tempo que a fraca interligação dos núcleos de crescimento tornam o material mais frágil, facto que só pode ser ultrapassado através do cozimento do sol-gel a temperaturas elevadas o que não se adapta a um dos nossos objectivos principais: a incorporação de moléculas orgânicas. Por este facto, no resto deste trabalho será apenas abordado o processo com catálise ácida.

Esta reacção de hidrólise pode ser completa, levando à substituição de todos os grupos orgânicos, ou apenas parcial dependendo fundamentalmente da razão entre o alcóxido e a água. A introdução neste passo inicial, após hidrólise parcial, de um alcóxido com um metal diferente permite a preparação de vidros mais complexos com múltiplas componentes.

O segundo passo da reacção de preparação de materiais de sol-gel corresponde a uma reacção de condensação entre as moléculas resultantes $M(OH)_x$. Na Figura 1.1.2 pode ser observado o esquema simplificado deste passo reaccional. Na figura está apenas representada, por razões de simplificação, a reacção de condensação entre duas moléculas que sofreram hidrólise total mas, obviamente, tal não é caso único, podendo a condensação ocorrer entre quaisquer moléculas que tenham sofrido um diferente número de hidrólises dos seus grupos $-OR$. No limite, pode dar-se entre uma molécula com apenas um grupo hidrolisado e uma molécula que não tenha sofrido qualquer hidrólise. Nesse caso um dos produtos da reacção será forçosamente o álcool respectivo ROH .

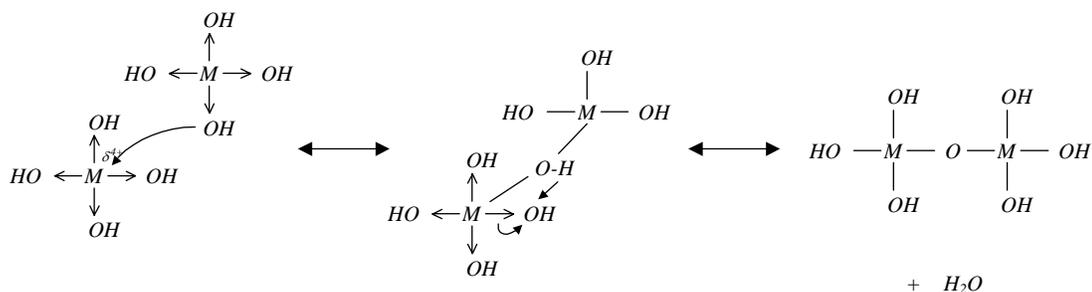


Figura 1.1.2 – Esquema da reacção de condensação/polimerização.

A continuação deste processo de condensação dos restantes grupos hidroxilo leva à polimerização das moléculas originando cadeias cada vez maiores e/ou mais ramificadas conduzindo por fim à gelificação da solução que passa de um estado correspondente a um líquido viscoso para um estado correspondente a um sólido (gel) com um certo carácter elástico em que uma fase líquida composta pelos co-solventes e pelo subproduto água se encontra retida e confinada no interior dos espaços vazios da rede polimérica. O momento de alteração brusca da viscosidade determina o chamado ponto de gelificação.

A extensão destes dois passos do processo reaccional é dependente de vários factores experimentais e vai condicionar a estrutura do gel final. Estes factores experimentais podem ser classificados em três grupos distintos em que o primeiro se relaciona com os reagentes utilizados de onde podemos destacar o alcóxido utilizado, o seu metal central, os grupos orgânicos bem como o seu número, o(s) co-solvente(s) utilizados, o catalizador ácido (ou básico) além do grau de pureza de todos os intervenientes na reacção. O segundo grande grupo de factores relaciona-se com as

diferentes razões entre os diferentes componentes dos quais podemos destacar três: a razão entre as concentrações da água e do precursor, $R = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_x]}$; a razão entre a concentração do ácido e do precursor, $m = \frac{[H^+]}{[M(OR)_x]}$; e a concentração final na solução destes reagentes (precursor, água e ácido) que será determinada pelo volume total do(s) co-solvente(s) (Hench 17, Kallala 20-21).

Por fim, o terceiro conjunto de factores relaciona-se com as condições experimentais em que decorrem as reacções, ou seja, a maneira como todos os reagentes são adicionados em termos de velocidade de adição e agitação da solução e as condições da atmosfera – a temperatura e, em menor grau, a pressão atmosférica, o seu conteúdo em azoto, etc.

1.1.1.2 Processos Físicos

Após esta etapa reaccional, o sol-gel passa por uma série de processos distintos dependendo das características e aplicações do material final pretendido.

No esquema da Figura 1.1.3 pode ser observada a diferente classificação dos produtos finais, de acordo com os tratamentos introduzidos após ou durante o processo reaccional.

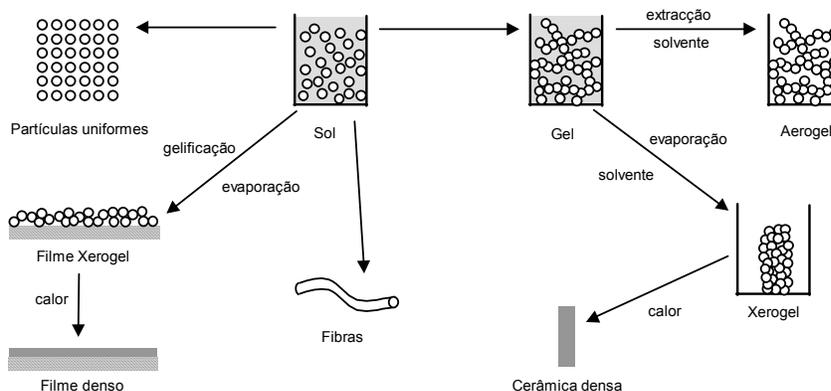


Figura 1.1.3 – Esquema das diferentes etapas da produção de derivados de Sol-gel (adaptado de Brinker (15)).

Neste trabalho foram preparados sobretudo materiais xerogel sob duas formas distintas - blocos e filmes – ou seja, após a fase reaccional o sol-gel é depositado sobre um substrato de vidro (ou quartzo) ou então é vertido para um molde onde se procede à evaporação do solvente de forma gradual.

Desta forma, os materiais obtidos apresentam uma boa uniformidade que se reflecte em poros mais pequenos dos que os verificados num aerogel, o que contribui para uma maior densidade e robustez do material final, ao mesmo tempo que permite a

retenção de algum solvente no seu interior, que por vezes é necessário de forma a evitar agregações dos corantes incorporados. A fase de densificação é evitada dada a necessidade de sujeitar o xerogel a elevadas temperaturas o que, como já foi anteriormente referido, conduziria à degradação da maior parte dos corantes.

A preparação dos blocos de xerogel consiste fundamentalmente na passagem da solução sol-gel enquanto se encontra na sua fase líquida para um molde selado procedendo a um “envelhecimento” do sol-gel. Este processo tem como objectivo permitir que as reacções de condensação possam prosseguir durante mais tempo de forma a aumentar as ramificações e interligações das estruturas do gel que irão determinar parte da solidez do material final. Após este período, que pode ser mais ou menos longo, o selo é quebrado deixando decorrer a evaporação de forma controlada. Estes dois passos podem ser efectuados à temperatura ambiente ou a temperaturas moderadamente elevadas dependendo do tipo de material preparado.

No caso dos filmes, estes são produzidos na fase em que a viscosidade da solução inicial ainda é suficientemente baixa para permitir obter uma película fina e uniforme no substrato sem a ocorrência de fracturas durante a secagem. No caso dos filmes a secagem ocorre normalmente à temperatura ambiente.

Após o ponto de gelificação e durante estas fases de “envelhecimento” e secagem desenrola-se um processo de sinerese, isto é, o aumento das interligações dos monómeros e oligómeros da matriz de sol-gel leva a uma redução espontânea do volume da matriz resultando uma expulsão do líquido retido nos poros (Brinker 15, Hench 17). Este fenómeno de expulsão dos solventes é provocado por vários processos químicos e físicos que ocorrem nesta fase no interior do gel – a extensão das reacções de condensação leva à aproximação entre grupos reactivos $-OH$ originando novas reacções de condensação; processos de osmose resultado dos gradientes de concentração do interior para o exterior do gel acompanhados de diferente permeabilidade da matriz em relação aos vários solventes; forças capilares resultantes das diferentes energias resultantes das diferentes interfaces (líquido/sólido e líquido/vapor) presentes no interior do gel; etc. O que é importante reter de todos estes processos é que eles irão contribuir para este movimento de solventes do interior para o exterior do sol-gel que no final se irá traduzir pelo aparecimento de uma tensão de secagem. A tensão de secagem resulta do aparecimento durante a evaporação dos solventes no limite espacial do sol-gel de uma interface sólido/vapor. Esta interface possui uma energia maior, o que leva a que o líquido se desloque do interior para o exterior do gel de forma a repor um novo equilíbrio de energias. Este estender do solvente causa o aparecimento de tensões na fase líquida que são contrabalançadas por uma tensão de compressão na matriz, que provoca o seu encolhimento. Por outro lado, o líquido desloca-se do interior para o exterior (ou a fase

sólida do exterior para o interior) de acordo com a lei de Darcy, eq. 1.2, ou seja, ao longo dos gradientes de pressão.

$$J = -\frac{D}{\eta_L} \nabla P_L \quad \text{eq. 1.2}$$

Nesta equação, J representa a fluxo através dos poros (m/s), D representa a permeabilidade da “membrana” em relação ao líquido que a atravessa (m²), η_L corresponde à sua viscosidade (Pa.s) e P_L é a pressão do líquido (Pa). Ela fundamentalmente indica-nos que para um líquido que flui através de um meio poroso, o seu fluxo é proporcional ao gradiente na pressão do líquido.

Como à medida que a matriz encolhe diminui a permeabilidade da mesma, torna-se mais difícil o deslocamento do líquido do seu interior para o exterior e, como consequência, aumenta o gradiente de pressões entre o interior e o exterior do gel desenvolvendo-se pressões elevadas no seu interior. Este diferencial de pressões faz com que as tensões a que estão sujeitos os vários componentes variem ao longo do gel resultando numa contracção maior no exterior do que no interior e o aparecimento de tensão de secagem.

Esta tensão na estrutura do sol-gel, que aumenta com o tamanho do corpo e com a taxa de secagem do gel (Brinker 15), é responsável pela ocorrência de fracturas no gel durante a secagem. Existem diversas estratégias de abordagem a este problema em termos da procura de uma solução mas todas passam pela sua dependência em relação às forças capilares. De facto, de todos os processos conducentes à sinerese do gel, as forças capilares são normalmente as mais importantes. O elevado valor da área de interface sólido/vapor e sólido/líquido derivado da alta porosidade destes materiais, pode originar o aparecimento de pressões capilares da ordem dos 100 Mpa (Brinker 15). Sendo assim, temos que todos os factores que contribuam para a diminuição destas forças, contribuirão, de certeza, para a solução do problema de fractura do gel.

O aumento do tamanho dos poros da matriz é um dos factores que diminui estas pressões. Como a pressão capilar é dependente do raio de curvatura, r , do menisco da interface líquido/vapor, figura 1.1.4, através da equação:

$$P = -\frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad \text{eq. 1.3}$$

onde γ_{LV} corresponde à energia da interface líquido/vapor, um aumento do tamanho dos poros produzirá uma diminuição da probabilidade de ocorrência de fracturas durante a secagem.

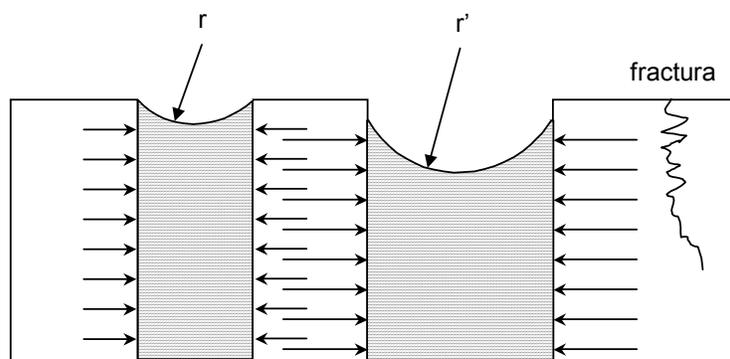


Figura 1.1.4 – Variação do raio do menisco com o aumento do tamanho dos poros

Por outro lado, os poros de maior dimensão terão o seu líquido evaporado mais rapidamente o que, na presença de materiais com diferentes dimensões de poros, cria diferenciais de pressão nas paredes dos poros originando o aparecimento de fracturas. Este facto leva-nos a concluir que o aparecimento das fracturas não depende apenas do tamanho dos poros mas sobretudo da sua homogeneidade dimensional.

Por outro lado, segundo a equação de Carman-Kozeny (Carman 22) também a difusão do líquido para o exterior da matriz será facilitada pelo aumento do tamanho dos poros, uma vez que a constante de difusão depende do tamanho dos poros, a , bem como da densidade relativa do gel, ρ , o que se traduz, de uma forma simplificada, na equação:

$$D \propto (1 - \rho)a^2 \quad \text{eq. 1.4}$$

O alongamento do tempo de “envelhecimento” do sol-gel também contribui para a diminuição da probabilidade de ocorrência de fracturas (Zarzycki 23) uma vez que durante esta fase desenvolvem-se mais interligações na rede polimérica que fortalecem a estrutura.

A utilização de temperaturas e pressões superiores aos seus valores críticos para os solventes também pode ser utilizada como forma de prevenção de fracturas no gel dado que nestas condições deixa de haver distinção entre a fase líquida e a fase vapor em termos de densidade, o que leva ao desaparecimento da interface líquido/vapor com o conseqüente desaparecimento das forças capilares. Porém como material final obtemos um aerogel e não o pretendido xerogel. De qualquer modo, este processo não se revela totalmente inócuo para todos os tipos de sol-gel sendo necessária uma prévia análise de procedimentos complementares que evitem a degradação estrutural do gel. Uma técnica com o propósito semelhante de evitar a interface líquido/vapor é a denominada secagem “gelada” que corresponde a congelar o líquido nos poros e proceder de seguida à sublimação do restante sólido sob vácuo. No entanto, o facto desta técnica não permitir a obtenção de monólitos exclui-a desta tese.

Por fim, podem ser utilizados aditivos químicos que reduzam a tensão de secagem. Esta redução é obtida através da adição quer de compostos químicos como os surfactantes, quer de diferentes solventes incorporados durante a fase de processamento do gel.

No caso dos surfactantes, foi demonstrado por Zarzycki (23) que estes compostos reduzem a ocorrência de fracturas reduzindo as energias de interface, o que conduz a menores pressões capilares. Este facto leva à redução do encolhimento durante a primeira fase de secagem do gel (denominada *período de taxa constante* (Brinker 15, Moore 24) por se referir a uma evaporação cuja taxa por unidade de área é independente do tempo) o que também possibilita uma maior permeabilidade do gel. Os surfactantes referidos na literatura são nomeadamente o surfactante não iónico Triton X (Papoutsi 25, Stathatos 26), e o AOT (Stathatos 26, Moran 27), como surfactante aniónico, tendo-se revelado extremamente úteis principalmente na preparação de nanopartículas de sol-gel. A inclusão destes compostos químicos tem, contudo, a desvantagem de, além de não evitarem completamente as fracturas, introduzirem moléculas de dimensões consideráveis na estrutura do gel, não removíveis, e que podem condicionar o comportamento de todo o sistema.

Outros aditivos químicos que se revelaram muito eficazes na obtenção de blocos de sol-gel livres de fracturas são os denominados “aditivos químicos de controlo de secagem” (cuja sigla em inglês é DCCA). Estes compostos apresentam como principais vantagens o facto de serem sobretudo simples solventes de fácil incorporação no processo de preparação do gel, podendo parte deles ser removidos no final por evaporação. Permitem, além disso, secagens mais rápidas dos geles sem ocorrência de fracturas. Dentre estes compostos os mais utilizados são a formamida, o ácido oxálico, a dimetilformamida – DMF (Adachi 28), o dimetilsulfóxido - DMSO e o glicerol. A sua actuação centra-se sobretudo em dois vectores, na obtenção de materiais com uma distribuição do tamanho dos poros mais homogénea e com maior tamanho médio, e na redução das tensões superficiais do líquido retido o que corresponde a menor energia das interfaces e menor tensão do solvente. De todos estes DCCA consideramos que o DMF é o que apresenta uma melhor razão vantagens/inconvenientes dado que a formamida é mais difícil de remover do gel final e implica tempos mais longos de secagem, o ácido oxálico produz alterações no equilíbrio ácido/base da mistura reaccional não desejáveis e pouco estudados na literatura (o que nos desvia do objectivo deste trabalho), enquanto que o glicerol pelo facto de se adsorver de maneira muito eficaz às paredes dos poros é de remoção extremamente difícil além de conferir um efeito plasticizante ao gel final. Em termos de efeito na redução de fracturas, o DMSO pode ser considerado dos mais eficazes. Porém o seu comportamento como transportador químico através da pele iria colocar

sérios condicionalismos no manuseamento quer dos materiais precursores quer dos blocos produzidos.

1.1.2 Sol-gel de TiO₂

Todo este trabalho de investigação começou pela escolha da matriz de sol-gel que, após caracterização, serviria de suporte para a incorporação de fluoróforos. A escolha recaiu sobre o dióxido de titânio fundamentalmente devido ao facto de ser uma matriz mais activa do que a de dióxido de silício, actividade esta conferida pelo seu comportamento semiconductor. Este comportamento eléctrico tornaria possível uma maior interacção entre as espécies fluorescentes e o meio onde as mesmas se inseriam desde que os potenciais de oxidação/redução fossem compatíveis com os níveis energéticos das transições electrónicas do fluoróforo.

De facto, como pode ser analisado no diagrama da figura seguinte, o elevado desnível energético entre a banda de valência e a banda de condução do TiO₂ bem como o seu potencial redox são compatíveis com grande parte das porfirinas e ftalocianinas sujeitas a investigação neste trabalho (29-32).

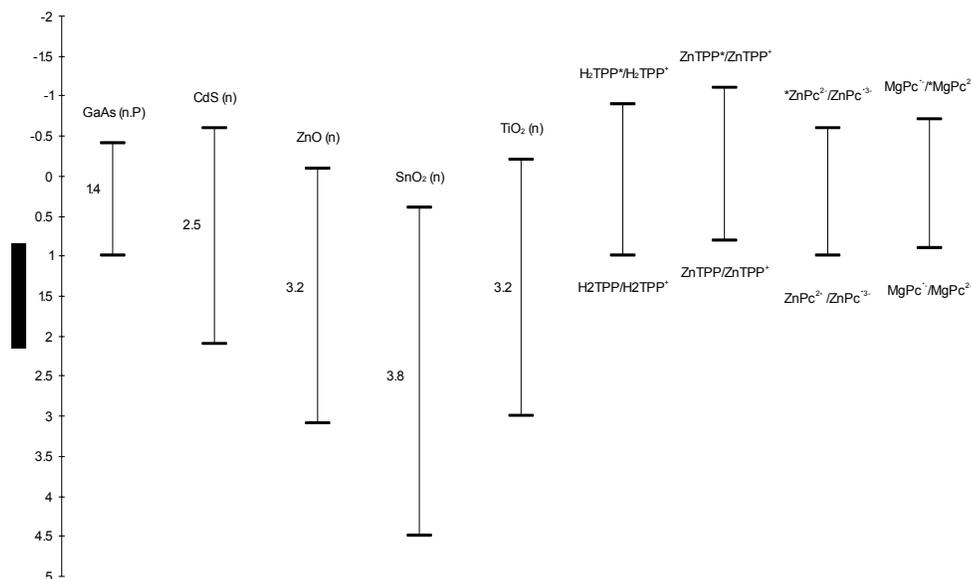


Figura 1.1.5 – Diagrama de níveis energéticos de alguns óxidos e potenciais de oxidação de algumas porfirinas e ftalocianinas no estado fundamental e no estado excitado.

A maior objecção à utilização deste material prende-se em primeiro lugar com o facto do produto final resultar numa matriz activa e isso implicar muitas vezes a foto-degradação das sondas que tentamos incorporar no seu interior. Este aspecto pode ser atenuado, como veremos em capítulos posteriores, através da adição de novos componentes ao sol-gel.

Em segundo lugar, dado que os alcóxidos deste metal são em geral muito mais reactivos que os de silício, o controle do processo reaccional é mais difícil sendo, por isso, necessário mais tempo de experimentação até se afinar todas as etapas do processo de produção que conduzam a amostras com qualidade satisfatória.

O mecanismo de reacção que descreve o processo de obtenção do TiO₂ pelo método de sol-gel é idêntico ao anteriormente apresentado como caso geral, podendo ser descrito pelos esquemas seguintes:



Ou seja, num primeiro passo a reacção inicia-se através da hidrólise do alcóxido dando-se o ataque nucleofílico por parte do oxigénio da água (com carga parcial negativa) ao *Ti* (que possui uma carga parcial positiva), transferência de um protão da água para o grupo -OR do *Ti* e posterior libertação da molécula de álcool. No segundo passo, em que $X = H$ ou grupo alquilo, assim que se formam os primeiros grupos hidroxilo dá-se início à reacção de condensação. Novamente a carga parcial negativa do oxigénio do hidróxido é responsável pelo ataque nucleofílico à carga parcial positiva do *Ti* com a transferência de um protão do grupo -OH para o grupo -OX com a libertação final de uma molécula de álcool. Estes dois passos originam a libertação de moléculas que contribuem para a solvatação das espécies em solução e por isso diminuem a energia de solvatação. Este aspecto é responsável pela libertação de calor que se observa a partir da primeira hidrólise.

Toda esta reacção ocorre na presença de ácido que, contrariamente ao que ocorre na produção de sol-gel de grande parte de outros alcóxidos, como é o caso do dióxido de silício, não tem como função apenas catalisar o primeiro passo deste processo. De facto a presença de ácido vai facilitar a libertação do grupo -OR na primeira fase da reacção e, embora seja necessário no segundo passo exactamente pela mesma razão, a sua maior ou menor presença vai condicionar o processo de substituição. O facto de neste segundo passo estar envolvida uma molécula de *TiOH* normalmente de maiores dimensões (por se encontrar ligada a outros grupos) e, por isso, com menor mobilidade do que a água, torna-a alvo preferencial dos ataques dos ágeis iões H^+ . A protonação resultante inviabiliza qualquer aproximação ao centro nucleófilo do *Ti* inibindo a condensação.

O equilíbrio entre estes dois processos irá determinar o tipo de estrutura obtido para o gel e, em última análise, as suas propriedades ópticas. De facto, estudos desenvolvidos por Kallala (20-21) verificaram que este factor pode ser considerado como fundamental no tipo de material final obtido tendo concluído que, mais do que a concentração do ácido, é a razão entre a concentração do ácido e a concentração do titânio,

m , que condiciona o produto final. À razão $m = [H^+]/[Ti]$ é atribuído, por este motivo, o nome de *razão de inibição* ou *grau de protonação*.

1.2 Porfirinas e Ftalocianinas

A possibilidade de incorporação de outros átomos ou moléculas nos materiais preparados pelo método do sol-gel sempre foi uma das principais razões para a sua utilização. O facto destes materiais apresentarem uma grande porosidade que é parcialmente preenchida por solventes retidos contribui decididamente para uma boa dissolução destes componentes estranhos à matriz permitindo a sua incorporação e distribuição pela matriz, enquanto que a sua elevada área eficaz providencia, no caso de matrizes activas como o TiO₂, um enorme incremento das probabilidades de interacção.

Deste modo, é fácil de imaginar novos materiais que consigam aliar as propriedades das matrizes com as propriedades dos átomos ou moléculas incorporadas. Estes factos, aliados às boas propriedades ópticas dos materiais resultantes, tornam-nos ainda mais interessantes quando os fenómenos estudados envolvem processos fotofísicos ou fotoquímicos. Porém, a incorporação de diferentes átomos ou moléculas não visa apenas a alteração das propriedades gerais dos geles mas em certos casos também o estudo dessas propriedades. Nestes casos é a análise do comportamento das espécies incorporadas no sol-gel que nos irá fornecer informação acerca do próprio meio.

A introdução de espécies, atómicas ou moleculares, nas matrizes de sol-gel visam, como foi anteriormente referido, a alteração das propriedades do material como um todo, alterações essa que podem ocorrer a vários níveis que vão desde as suas propriedades físicas – como a sua rigidez, ou o seu comportamento óptico e eléctrico – até às suas propriedades químicas - ao alterar a sua reactividade global tornando as matrizes sensíveis à presença de agentes que se difundam para o seu interior, e podem ser obtidas em certos casos por interacção directa da molécula hóspede com a matriz, noutros casos por adição de novas propriedades “transportadas” para o interior da matriz pelo hóspede.

No caso extremo de interacção com a matriz temos os *ormosils* (“organically modified silicates”) onde novas propriedades são conferidas à matriz de sol-gel através da introdução de moléculas orgânicas que se encontram ligadas covalentemente à rede polimérica. Algumas das propriedades das moléculas orgânicas são, deste modo, adicionadas às características do material final. Como exemplo típico deste comportamento temos, no caso de uma matriz condutora ou semicondutora, o efeito que a introdução de uma molécula orgânica optimizada para actuar como foto-receptor e capaz de transferir essa energia sob a forma de um electrão para a matriz terá sobre as propriedades fotovoltaicas do material resultante.

As porfirinas são compostos orgânicos e organo-metálicos que se caracterizam por um conjunto de quatro anéis pirrol ligados por pontes de metileno, como o apresentado na figura seguinte, possuindo um conjunto de ligações duplas conjugadas que formam um anel aromático com dezoito electrões π .

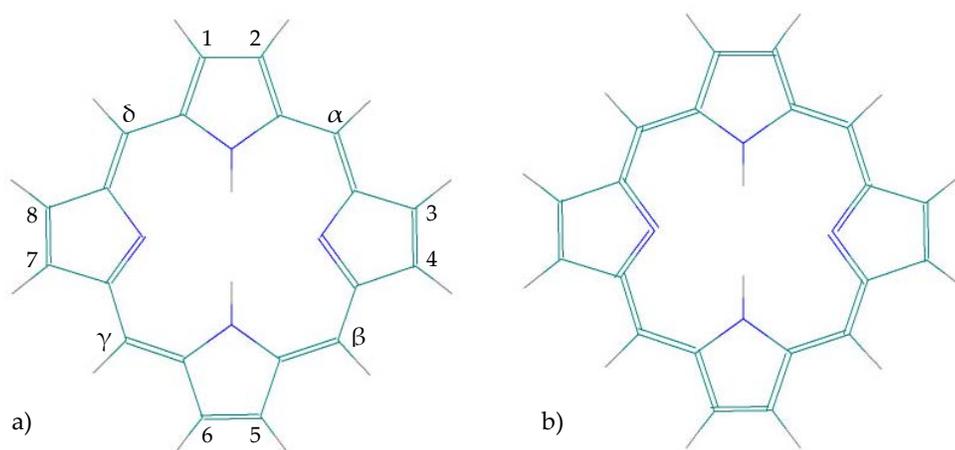


Figura 1.2.1 – Estrutura do anel porfírico, a), e do sistema conjugado, b).

Inicialmente, o interesse na espectroscopia dos compostos da classe das porfirinas referia-se principalmente a um seu derivado particular, a clorofila, cujos processos de fotoconversão da energia solar em energia química podem ser considerados a base de toda a vida, sobretudo devido à sua semelhança quanto à presença de um sistema de electrões π responsáveis pela absorção dos fotões, que no caso da clorofila irão desencadear todo o processo de fotossíntese nas plantas. A actividade biológica associada às porfirinas em geral podia ser, na altura, resumida à observada com a clorofila bem como com a hemoglobina, em que a formação de complexos com o oxigénio e o dióxido de carbono permitem o transporte destes gases através do sistema vascular desde os pulmões até qualquer parte do corpo. A natureza do tipo de actividade que nesta altura era associada a esta classe de compostos acabou por limitar os estudos efectuados nessa altura aos que diziam respeito ao seu comportamento químico com relevância biológica.

Já na década de 1950, em plena revolução nuclear, cientistas como Joliot-Curie (33) intuía a importância do desenvolvimento de processos de aproveitamento da nossa fonte mais vasta e limpa de energia, o Sol, através de sistemas miméticos dos sistemas de fotossíntese com rendimentos da mesma ordem ou mesmo melhores.

Posteriormente, em resultado destes estudos iniciais, a atenção da comunidade científica foi novamente focada nestes compostos devido à sua capacidade de produção de estados tripletos com potencial produção de oxigénio radicalar (Frackowiak 34). O facto de vários destes compostos apresentarem uma toxicidade baixa levou a que as

ciências médicas aproveitassem esta sua capacidade para desenvolvimento de novas terapias fotodinâmicas para tratamento de doenças do foro oncológico (Ben-Hur 35). Uma última aplicação, também na área da energia, prende-se com a sua utilidade na produção de hidrogénio usando a luz solar (Konigstein 36, Malinka 37)

A unidade básica das porfirinas consiste num anel porfírico constituído por quatro anéis pirrólicos, sendo esta a sua forma mais simples, que podem sofrer vários tipos de substituição dos seus doze átomos de hidrogénio periféricos, quer nas posições 1-8 quer nas posições α - δ , que, dependendo dos grupos funcionais introduzidos, produzem alterações do seu comportamento quer ao nível espectral, podendo ser considerado como factor mais relevante a possibilidade de conjugação dos substituintes com o anel porfírico, quer ao nível reaccional. Os substituintes mais usuais são o grupo alquilo (como o metilo, o etilo ou o vinilo), o carboxílico e o fenilo. Enquanto que neste último substituinte a principal vantagem provem da possibilidade de conjugação do anel fenilo com o anel porfírico, no caso do grupo carboxílico a principal vantagem provém da possibilidade de reacção com componentes exteriores formando novas ligações, por exemplo com a matriz de dióxido de titânio (Kalyanasundaram 38).

Todas estas porfirinas com substituintes periféricos e com dois átomos de hidrogénio no centro do anel podem ser denominadas de bases livres, embora estes nome esteja mais associado às porfirinas não carboxiladas dado que só estas apresentam um carácter ligeiramente básico que justificaria o nome. Quando se produz a substituição dos dois átomos de hidrogénio centrais por um átomo metálico passamos a ter uma porfirina logicamente denominada de metálica. Este tipo de modificação do anel porfírico leva a alterações radicais do comportamento da porfirina a todos os níveis, alterações essas que por sua vez são fortemente dependentes do próprio metal introduzido (Gurinovich 39). Ao nível estrutural a porfirina resultante deixa na maior parte dos casos de possuir um estrutura planar para passar a uma estrutura não planar, que pode ser em sela, em cesta, em onda e em cúpula^(a). Esta alteração da estrutura da porfirina vai-se reflectir na simetria da molécula, que passa de D_{2h} correspondente aos dois hidrogénio em posições opostas no centro do anel, para D_{4h} em que todos os átomos de azoto do anel central são equivalentes (situação aliás idêntica à verificada aquando da protonação dos dois azotos não hidrogenados) fazendo com que haja uma reorientação das orbitais moleculares da porfirina e originando alterações nos seus espectros de absorção e de emissão. Também a probabilidade de ocorrência de transições para estados tripletos pode ser altamente

^(a) Para uma melhor análise destas estruturas consultar a página na internet http://www-chem.ucdavis.edu/groups/smith/chime/Porph_Struct/start_here.html da responsabilidade do grupo de Kevin M. Smith.

incrementada pela presença de um metal central aumentando, deste modo, o rendimento quântico de fosforescência. Os próprios potenciais redox da molécula vão sofrer alterações nos seus níveis tornando a interação com moléculas envolventes mais ou menos provável nomeadamente no que refere à transferência de energia/electrões.

Neste momento, uma consulta breve por alguns dos principais produtores e fornecedores de porfirinas no mercado permite-nos concluir que existem disponíveis porfirinas com os mais diversos grupos funcionais e com qualquer um dos metais, um verdadeiro mercado “à la carte”.

Analisando agora mais em detalhe os espectros de absorção e de emissão das porfirinas, apercebemo-nos facilmente das regularidades que os caracterizam e que tanto atraíram as atenções dos primeiros investigadores “destas coisas” da luminescência nos remotos anos vinte do século passado. De facto, a regularidade verificada tanto nos espectros de absorção como de emissão desta família de compostos bem como as suas subtis variações com a alteração dos substituintes, alimentaram o interesse em torno desta fonte de conhecimento que preenchia as suas necessidades de formulação de modelos explicativos para a multiplicidade de estruturas espectrais reveladas pelas substâncias com que contactavam no seu dia-a-dia.

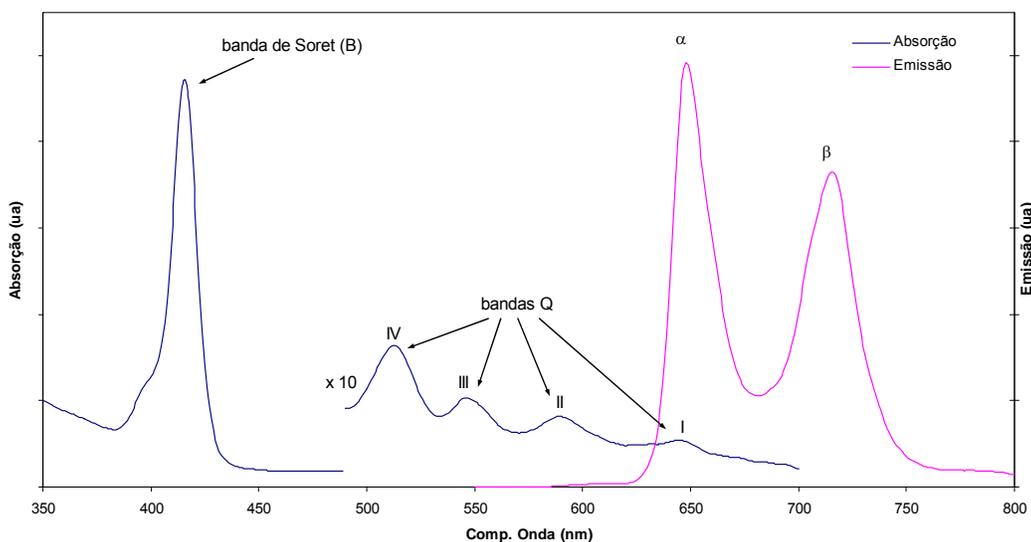


Figura 1.2.2 – Aspecto geral do espectro de absorção/emissão de uma porfirina.

Todas as porfirinas apresentam no espectro de absorção um conjunto de bandas relativamente estreitas e com intervalos bastante regulares na zona do visível, denominadas bandas Q, sendo quatro em porfirinas não metálicas e não protonadas (numeradas com numeração romana no sentido decrescente do comprimento de onda) enquanto que em porfirinas onde ocorram alterações no centro do anel porfírico, e.g. nas porfirinas metálicas e nas não metálicas que sofreram protonação, esse número é reduzido

normalmente para duas (designadas por α e β , também no sentido decrescente do comprimento de onda). Segundo Stern (40) das 24 combinações de intensidades relativas possíveis para as quatro bandas Q surgem na prática apenas três designadas por: tipo “etio” (cuja ordem decrescente de intensidade das bandas é IV, III, II, I); tipo “rhodo” (III, IV, II, I); e tipo “phyllo” (IV, II, III, I). Este autor estabeleceu de igual modo algumas das relações entre estes diferentes tipos de comportamento espectral das porfirinas e os seus substituintes. Assim, o tipo “etio” ocorre normalmente para porfirinas com substituintes alquila sem conjugação com o sistema π do anel central em qualquer uma das posições 1-8, o grupo “rhodo” ocorre em sistemas com um ou mais grupos carbonilo conjugados directamente com o anel porfirico, enquanto que o tipo “phyllo” ocorre sobretudo em sistemas com grupos alquila nas posições α - δ .

Todas estas bandas Q correspondem a transições do estado fundamental para dois níveis vibracionais (0,0) e (1,0) do estado excitado S_1 podendo, desta forma, também ser designadas por Q_α e Q_β , respectivamente. A alteração do número de bandas Q no caso das bases livres resulta da diminuição da simetria destas moléculas, indicada anteriormente, e que irá originar um desdobramento da polarização destas transições segundo duas direcções e, assim, às bandas I, II, III e IV correspondem as designações $Q_{\alpha x}$, $Q_{\beta x}$, $Q_{\alpha y}$, $Q_{\beta y}$, respectivamente. No diagrama da figura seguinte são apresentados os diversos níveis energéticos das moléculas de porfirina com simetrias D_{4h} e D_{2h} . A absorção correspondente à transição para o nível excitado S_2 surge no limite entre o visível e o ultravioleta através de uma banda de forte absorção designada de banda de Soret.

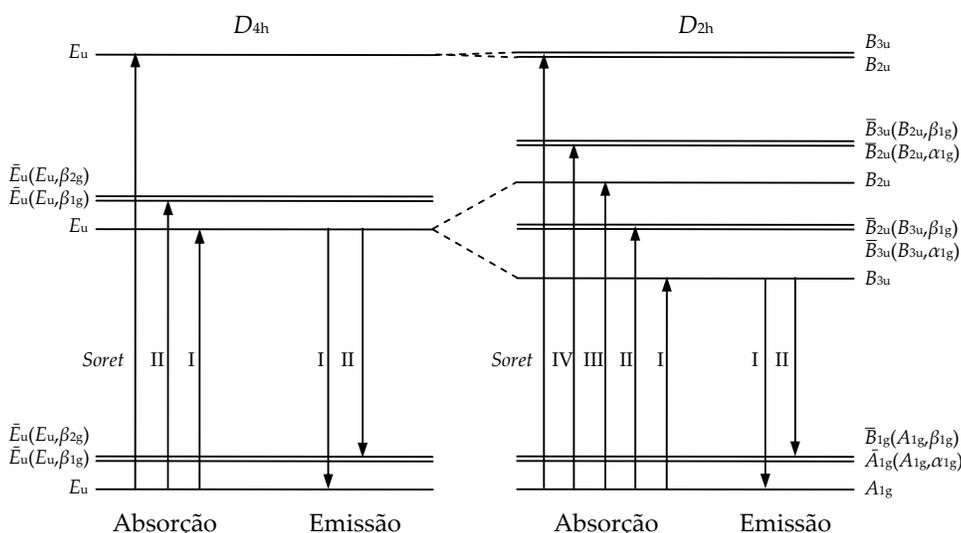


Figura 1.2.3 – Diagrama dos níveis energéticos das moléculas de porfirina (adaptado de (Gurinovich 39)).

O decaimento destes estados singletos para o estado fundamental ocorre normalmente através de processos de relaxação para o nível excitado mais baixo ($S_2 \rightarrow S_1$) com posterior decaimento para o estado fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$) com a consequente emissão de fluorescência mas pode em alguns casos ocorrer através de decaimento directo de ($S_2 \rightarrow S_0$) com a emissão de fluorescência. Algumas porfirinas também apresentam rendimentos quânticos de alguma relevância para processos de decaimento envolvendo a formação de estados tripletos ($S_1 \rightarrow T_1$) com emissão de fosforescência.

A absorção e emissão das porfirinas são pouco dependentes do meio envolvente em termos de forma e de desvios dos comprimentos de onda dos respectivos máximos fundamentalmente devido ao seu baixo momento dipolar. A excepção ocorre normalmente para o caso das porfirinas metálicas cujo átomo central possa sofrer coordenação com as moléculas de solvente. No caso da variação da temperatura, o efeito mais marcante está relacionado com o desdobramento de algumas das bandas em duas ou mais bandas que derivam directamente da resolução das transições electrónicas/vibracionais individuais quando baixamos a temperatura do meio. Este efeito não é observado, regra geral, nas porfirinas metálicas.

Porém, como já foi anteriormente referido, embora os espectros das porfirinas não metálicas não revelem grandes perturbações relativamente ao solvente que as rodeiam, o mesmo não se passa quanto às condições de acidez/basicidade desse mesmo meio com a protonação dos dois átomos de azoto do centro do anel a originar grandes alterações tanto nos espectros de absorção – com desvios consideráveis da banda de Soret e alteração do número de bandas Q fazendo com que o seu espectro se assemelhe ao registado para as porfirinas metálicas – como nos espectros de emissão – com desvios também consideráveis acompanhados em maior ou menor escala de alterações na estrutura de bandas apresentada. A raiz destas alterações reside em três factores essenciais (Gurinovich 39): no facto dos átomos de azoto sujeitos a protonação se situarem no centro do anel conjugado; na perturbação da nuvem electrónica π conjugada do anel provocando alterações na sua simetria; e por fim devido ao facto de, na generalidade dos casos a variação do pH implicar a formação directa de um dicatión. Este último aspecto deriva do reduzido tempo de vida das espécies monoiónicas que segundo alguns autores apenas apresentam a possibilidade de observação em sistemas cujos diferentes anéis pirrólicos são muitos distintos.

As ftalocianinas são moléculas com um estrutura algo semelhante à das porfirinas mas onde os anéis pirrol são substituídos por anéis indol enquanto que as pontes de metileno das porfirinas são substituídas por pontes aza, como pode ser observado na figura seguinte:

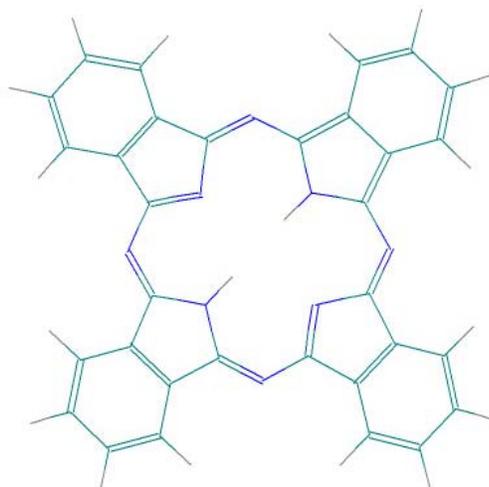


Figura 1.2.4 – Estrutura geral de uma ftalocianina.

As principais áreas de utilização destes compostos vão desde a indústria de tintas e corantes (aliás área primordial desde que a primeira ftalocianina foi sintetizada em 1907 por Braun e Tcherniac e que em 1987 atingia produções industriais a nível global da ordem das 45000 t), até às aplicações em fototerapia passando por aplicações em sensores químicos, em dispositivos de imagem e de armazenamento de informação na indústria da optoelectrónica, aplicações para fotoconversão e fotocatalise, corantes laser, metais moleculares e polímeros condutores, etc.

Tal como as porfirinas, as ftalocianinas tanto surgem na forma de bases livres, com dois dos quatro azotos do anel central ligados covalentemente a dois átomos de hidrogénio, como na forma de ftalocianinas metálicas, onde um átomo metálico se encontra coordenado covalentemente com os átomos de azoto centrais. As ftalocianinas aparecem vulgarmente substituídas no anel benzénico sendo a conjugação destes dois factores, introdução do metal central e variação dos substituintes que permite desenvolver novos materiais com propriedades relevantes nomeadamente em termos dos seus espectros de absorção e emissão quer em termos dos seus potenciais redox e, daí, grande parte do interesse no seu estudo.

Como foi referido, o factor que inicialmente atraiu a atenção sobre este tipo de compostos foi a sua cor intensa. De facto grande parte das ftalocianinas apresenta uma cor azul intensa derivado de uma forte banda de absorção situada no limite do vermelho, banda Q nos 670 nm, enquanto que a banda imediatamente mais energética, banda B, surge menos intensa na zona dos 340-360, Figura 1.2.5. A introdução de novas bandas nos 500 nm, por exemplo através da transferência de electrões entre um metal central e o anel π , conferem-lhe ligeiros tons esverdeados.

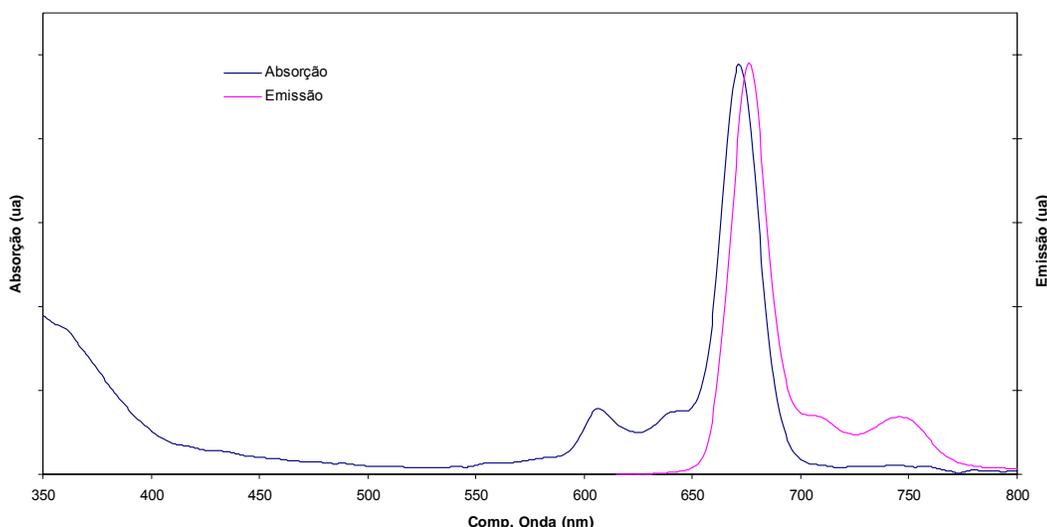


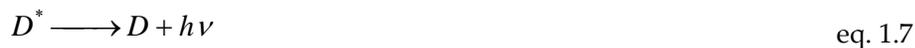
Figura 1.2.5 – Aspecto geral do espectro de absorção/emissão das ftalocianinas.

Em termos da luminescência, as ftalocianinas apresentam-se como possuindo rendimentos quânticos menores do que os verificados para as porfirinas, apresentando, contudo, rendimentos quânticos de formação dos estados tripleto mais elevados.

1.3 Processos de Interação

Neste sub-capítulo vamos procurar apresentar alguns dos principais tipos de interação que podem envolver moléculas fluorescentes e outras entidades dando natural relevo, sempre que estas estejam presentes, para as que envolvem a matriz de sol-gel de dióxido de titânio. Na segunda parte deste capítulo, iremos abordar os processos e as espécies resultantes de interações estáticas entre moléculas iguais ou diferentes, nomeadamente os agregados e os dímeros, neste caso com especial relevo para o caso das porfirinas e ftalocianinas.

Deste modo, devemos começar por esclarecer que vamos considerar nestes processos de interação apenas os processos que envolvam transferência da energia de um estado excitado de uma molécula para outra molécula, competindo este processo com o decaimento radiativo da molécula que absorve o fóton primário. Não vamos, pois, considerar o caso trivial da reabsorção do fóton emitido por esta molécula, denominado processo de transferência radiativa. Este tipo de processo, embora resulte numa diminuição do rendimento quântico de fluorescência da espécie que absorve a radiação, não traduz qualquer interação directa entre as espécies dadoras e aceitadoras do fóton emitido.



Os processos de transferência radiativa são controlados pela concentração das espécies dadoras e aceitadoras, pelas dimensões e geometria da amostra, pela sobreposição entre os espectros de emissão do dador e de absorção do aceitador, pelo rendimento quântico de emissão do dador e pelo coeficiente de extinção molar do aceitador, sendo a probabilidade de ocorrência do processo dependente da distância, na forma de R^{-2} , em entre o par dador/aceitador. De forma contrária ao rendimento quântico comporta-se o tempo de vida de fluorescência não sofrendo qualquer variação uma vez que este é um processo que é independente do tempo e da difusão das espécies envolvidas. Contudo, experimentalmente pode ser registado um alongamento do seu tempo de vida motivado pelas consecutivas emissões e reabsorções ao longo do percurso através da amostra. O espectro de emissão do dador poderá sofrer algumas alterações estruturais resultantes da supressão selectiva da emissão nas zonas com maior sobreposição com o espectro de absorção do aceitador podendo introduzir distorções bastante relevantes.

De seguida vamos analisar alguns dos processos de transferência não radiativa de energia mais importantes. Na terceira parte debruçamo-nos sobre as interações que podem ocorrer entre as próprias moléculas hóspede e que se traduzem na formação quer de agregados homogéneos quer agregados mistos, de diversas ordens.

1.3.1 Supressão Dinâmica e Estática da Fluorescência

O processo não radiativo mais simples de transferência de energia denomina-se por supressão dinâmica, ou colisional, e corresponde ao processo de desactivação que deriva da colisão entre uma molécula no estado excitado com uma outra molécula no estado fundamental. Neste processo de transferência não está envolvida a troca de nenhum fóton e no final ambas as espécies se encontram no estado fundamental podendo ou não ocorrer a emissão de um fóton.

Em termos quantitativos, a diminuição da fluorescência é traduzida pela equação de Stern-Volmer:

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q] \quad \text{eq. 1.9}$$

Nesta equação F e τ representam a intensidade da fluorescência e o tempo de vida observados, F_0 e τ_0 a intensidade da fluorescência e o tempo de vida na ausência de supressor, k_q corresponde à constante bimolecular do processo e $[Q]$ representa a concentração do supressor. Ao produto $k_q \tau_0$ é atribuído o nome de constante de Stern-Volmer, K_D .

A constante bimolecular está relacionada com a taxa bimolecular de difusão, k_0 , e com a eficiência da supressão, γ , através da equação:

$$k_q = \gamma k_0 \quad \text{eq. 1.10}$$

A eficiência da supressão é normalmente obtida através do cálculo experimental de k_q enquanto que k_0 pode ser calculado através da equação de Smoluchowski:

$$k_0 = \frac{4\pi N}{1000} (R_F + R_Q)(D_F + D_Q) \quad \text{eq. 1.11}$$

Nesta equação N é o número de Avogadro, R_F e R_Q representam os raios de colisão enquanto que D_F e D_Q representam as constantes de difusão do fluoróforo e do supressor respectivamente. As constantes de difusão podem ser calculadas através da equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad \text{eq. 1.12}$$

onde k corresponde à constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, η corresponde à viscosidade do solvente e R é o raio molecular.

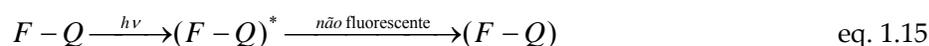
Alguns processos de supressão dinâmica apresentam desvios positivos à equação de Stern-Volmer com ajustes não lineares, desvios que podem ser relacionados com sistemas cuja proximidade entre a molécula fluorescente e o supressor é inferior à distância mínima para a qual a probabilidade de supressão antes que as moléculas possam sofrer difusão é unitária. Este processo denominado de *supressão numa esfera de acção* (tradução livre de "Sphere of Action Quenching") é quantificado pela seguinte equação:

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_D [Q]) \exp([Q] \gamma N / 1000) \quad \text{eq. 1.13}$$

Nesta equação, a exponencial introduzida reflecte a fracção de fluoróforos que não possui qualquer supressor na sua esfera de acção, dado que só estes serão observáveis.

Existe outro caso em que não ocorre difusão das moléculas denominada de supressão estática. Neste processo a supressão da fluorescência é obtida através da formação de um complexo entre o fluoróforo e o supressor no estado fundamental. Deste modo, a supressão é obtida pela redução do número de moléculas fluorescentes no estado fundamental, contrariamente ao que ocorre na supressão dinâmica.

Consideremos o processo como sendo descrito da seguinte forma:



Da primeira expressão retiramos facilmente que a constante de equilíbrio, K_s , deste processo é:

$$K_s = \frac{[(F - Q)]}{[F][Q]} \quad \text{eq. 1.16}$$

Se considerarmos que a concentração total de fluoróforos é dada por:

$$[F]_0 = [F] + [(F - Q)] \quad \text{eq. 1.17}$$

e substituímos as concentrações pelas intensidades de fluorescência, podemos rearranjar a equação da constante de equilíbrio obtendo:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_s[Q] \quad \text{eq. 1.18}$$

Comparando esta equação com a obtida para a supressão dinâmica chegamos à conclusão que a dependência destes dois processos é igual sendo, deste modo, impossível fazer a distinção entre os mesmos apenas com base na análise do seu comportamento em relação à concentração do supressor. De facto a distinção entre estes dois tipos de supressão é obtida através do seu comportamento em relação à temperatura. No processo de supressão dinâmica a relação entre os coeficientes de difusão e a temperatura, dada pela equação de Stokes-Einstein, implica um aumento de K_D com a temperatura enquanto que no processo de supressão estática a constante de equilíbrio de formação do complexo, K_s , normalmente diminui com o aumento da temperatura devido à sua menor estabilidade.

Outro processo mais subtil de distinção destes dois processos decorre da análise cuidada dos espectros de absorção dado que o processo dinâmico ocorrendo no estado excitado da molécula fluorescente não se traduz em qualquer alteração do seu espectro de absorção contrariamente ao que ocorre normalmente no processo estático devido à formação no estado fundamental de uma nova espécie.

Nalguns sistemas poderão coexistir simultaneamente os dois tipos de processos de supressão. Nesses casos a equação de supressão toma a forma:

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_D[Q])(1 + K_s[Q]) \quad \text{eq. 1.19}$$

É de salientar que a coexistência de supressão dinâmica e estática num sistema se traduz por um ajuste não linear e um desvio positivo em relação à equação de Stern-Volmer.

Em jeito de conclusão podemos afirmar que da análise destes processos de supressão podem ser obtidas informações relevantes acerca de sistemas complexos e, por essa razão, estudos deste tipo de processos são muito utilizados na caracterização de sistemas microheterogéneos, na localização e acessibilidade de fluoróforos nesses sistemas bem como na determinação de constantes de complexação.

1.3.2 Transferência de Energia

Neste capítulo vamos apresentar os processos mais relevantes de transferência de energia não envolvem a emissão de um fóton, como no caso trivial, nem o contacto directo entre as espécies dadoras e aceitadoras como na supressão dinâmica e estática, envolvendo antes interações a longas distâncias do tipo dipolo-dipolo (do tipo Förster), ou a curtas distâncias com troca de electrões (mecanismo de Dexter) ou ainda a transferência de electrões (teoria de Marcus). Estes três processos encontram-se esquematizados na figura seguinte:

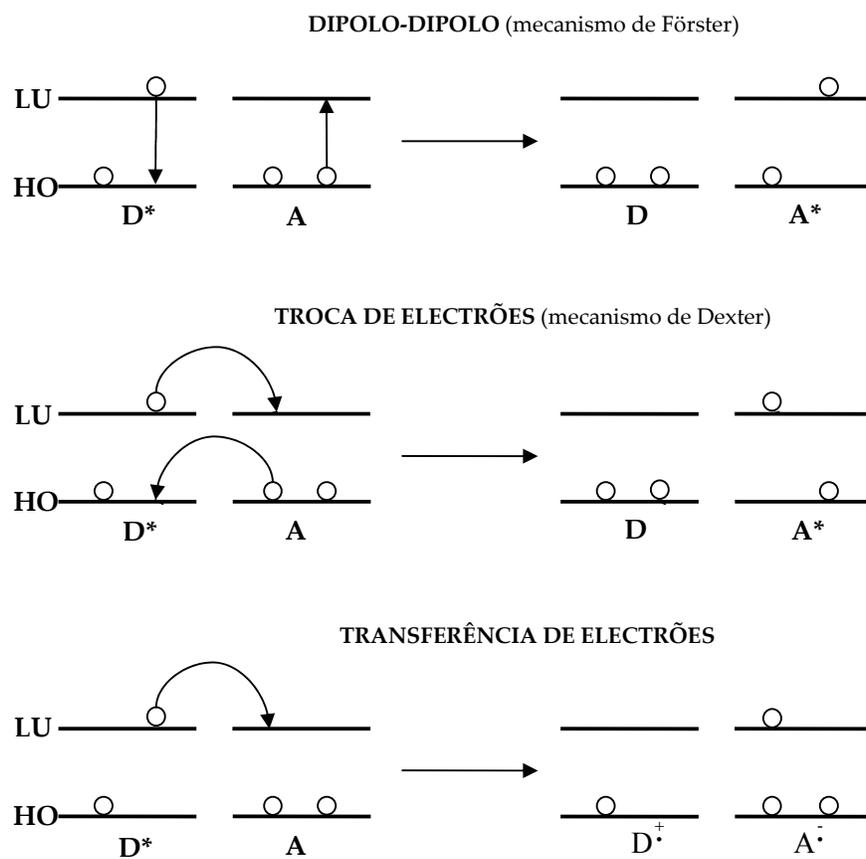


Figura 1.3.1 – Descrição esquemática simplificada das deslocações de electrões nos processos de transferência de energia e de electrões.

A interacção total resultante de um acoplamento entre uma molécula dadora e uma aceitadora, pela teoria das perturbações, é dada por (41):

$$\beta = \int \psi_{D^+} \psi_A \hat{H}' \psi_D \psi_{A^-} d\tau \quad \text{eq. 1.20}$$

ou seja, como a matriz elemento da perturbação entre os estados finais e iniciais. Esta interacção corresponde à soma dos termos referentes à interacção electrostática do

tipo dipolo-dipolo, eq. 1.21, e do termo referente à interação por troca de electrões, eq. 1.22.

$$\beta(\text{dipolo} - \text{dipolo}) \approx \overline{M}_D \overline{M}_A / R^3 \quad \text{eq. 1.21}$$

$$\beta(\text{troca}) = \int \phi_{D^*}(1) \phi_A(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_D(2) \phi_{A^*}(1) d\tau \quad \text{eq. 1.22}$$

Da primeira expressão podemos extrair que a interação dipolo-dipolo depende da interação entre os momentos dipolares de transição de ambas as moléculas, \overline{M}_D e \overline{M}_A , que, por sua vez, são dependentes da força do oscilador das suas transições radiativas, diminuindo rapidamente com o inverso do cubo da distância entre os centros de interação podendo atingir distâncias várias vezes superiores aos diâmetros moleculares. Trata-se pois de uma interação à distância envolvendo duas espécies que terão que possuir algum acoplamento dipolo-dipolo ou ressonância entre os estados inicial ($D^* + A$) e final ($D + A^*$) o que pode ser garantido se as transições ($D^* \rightarrow D$) e ($A \rightarrow A^*$) possuírem energias semelhantes (Lamola 41, Lakowicz 42).

O grande interesse no estudo deste tipo de processos reside no facto destas interações serem extremamente sensíveis a factores como: a sobreposição espectral entre a emissão do dador e a absorção do aceitador, o que introduz um factor de selectividade muito importante no processo; a orientação relativa entre as duas espécies, factor de permite uma monitorização da orientação espacial do par dador/aceitador; e a distância entre as duas espécies, factor que confere uma dependência espacial ao processo sendo este decisivo na maior parte das suas aplicações.

De facto, a taxa de transferência de energia por interação dipolo-dipolo para um dado par dador/aceitador é dada por (Förster 43):

$$k_T = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2 \phi_d}{128\pi^5 n^4 N r_d^6 \tau_d} \int_0^\infty \frac{F_d(\bar{\nu}) \varepsilon_a(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu} \quad \text{eq. 1.23}$$

A forma talvez mais simples de compreender esta equação é interpretar separadamente cada uma das suas componentes. Assim, o integral definido nesta equação corresponde ao integral de sobreposição espectral, J , das duas espécies e caracteriza a probabilidade de acoplamento entre a transição ($D^* \rightarrow D$) e ($A \rightarrow A^*$). Nele estão incluídas as funções de distribuição espectral de emissão do dador normalizada para a unidade, $F_d(\bar{\nu})$, e do coeficiente de extinção do aceitador, $\varepsilon_a(\bar{\nu})$, ambas em função do número de onda, $\bar{\nu}$.

Este integral é, depois englobado com todos os outros factores constantes ficando sob a forma:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \phi_d}{128\pi^5 n^4 N} J \quad \text{eq. 1.24}$$

Nesta equação ϕ_d representa o rendimento quântico do dador na ausência do aceitador, n é o índice de refração do solvente e N é o número de Avogadro. Quanto a κ^2 este corresponde ao parâmetro que descreve a orientação entre os momentos dipolares de transição do dador e do aceitador sendo-lhe atribuído, para transições cujas orientações dos momentos dipolares são aleatórias entre si, o valor de $\frac{2}{3}$. Por fim, τ_d corresponde ao tempo de vida de fluorescência do dador na ausência de aceitador e r corresponde à distância entre o dador e o aceitador. Deste modo, a equação 1.23 pode ser escrita numa formulação mais simples:

$$k_T = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad \text{eq. 1.25}$$

Esta constante do sistema, R_0 , é denominada de raio de Förster (43) e corresponde à distância à qual a eficiência da transferência de energia é de 50%.

A eficiência do processo de transferência de energia é calculada através de:

$$E = \frac{k_T}{\tau_d + k_T} = \left(1 - \frac{\tau_{da}}{\tau_d} \right) = \left(1 - \frac{F_{da}}{F_d} \right) \quad \text{eq. 1.26}$$

Por fim, a eficiência da transferência pode ser relacionada com as distâncias R_0 e r :

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad \text{eq. 1.27}$$

A aplicação directa da relação de Förster está, contudo, sujeita a algumas restrições sendo uma a derivada do facto de esta só ser aplicável nos casos em que o dador e aceitador se encontram separados por uma distância fixa no mínimo de 20 Å. Abaixo desta distância a aproximação dipolar deixa de ser válida.

Em solução as moléculas do aceitador encontram-se distribuídas a uma distância aleatória dos do dador e, deste modo, numa solução o rendimento quântico relativo em estado estacionário será dado por:

$$\frac{I_{da}}{I_d} = 1 - (\sqrt{\pi})\gamma \exp(\gamma^2) [1 - \text{erf}(\gamma)] \quad \text{eq. 1.28}$$

Nesta equação temos ainda que:

$$\gamma = \frac{[A]}{[A_0]} \quad \text{eq. 1.29}$$

Em solução podemos, assim, definir a concentração crítica do aceitador, A_0 , como a concentração de aceitador necessária para se obter uma eficiência de 50% na transferência de energia:

$$[A_0] = \frac{3}{2\pi^{3/2}NR_0^3} \quad \text{eq. 1.30}$$

A partir de dados experimentais obtidos em estado estacionário para a fluorescência é, pois, possível extrair o valor da concentração crítica e o valor do raio de Förster.

As primeiras aplicações deste processo de interação prendiam-se com a aplicação a sistemas que obedeciam estritamente às condições de aplicabilidade da relação de Förster, dador e aceptadores em posições fixas com orientações aleatórias entre si. Se adicionarmos o facto de o par dador/aceitador se encontrar separado por distâncias da ordem dos 20 a 50 Å, ficamos com uma caracterização de uma grande parte dos sistemas proteicos bem como das membranas celulares. De facto, as membranas celulares possuem espessuras que se incluem nesta ordem de grandeza e que podem ser aferidas e monitorizadas directamente através da medição da transferência de energia entre pares dentro e fora da membrana. Por outro lado, através da utilização de marcadores fluorescentes em proteínas é possível obter informação acerca de pontos de ligação das mesmas bem como obter informação acerca de alterações de conformação de moléculas através da sua marcação com um par dador/aceitador a uma distância molecular fixa.

Porém, com o evoluir das técnicas, foi-se apercebendo que mesmos nas suas limitações em relação à relação de Förster os processos de transferência de energia podiam ser utilizados para obter informação relevante acerca dos sistemas. Nesse campo caem vários estudos acerca de reacções de associação (44-46) e sobre difusão dinâmica e estática (47-49).

Como foi referido anteriormente, a aplicabilidade da transferência de Förster restringe-se a sistemas com distâncias entre dadores a aceptadores limitadas por um mínimo de 20 Å. Nestes casos prevalece a interacção colombiana entre os momentos dipolares de transição das duas espécies. Para distâncias inferiores o tipo de interacção predominante passa a ser controlado pela sobreposição entre as funções de onda das orbitais electrónicas de ambas as espécies, passando a ocorrer processos de troca de electrões. Este mecanismo de transferência de energia é denominado por mecanismo de Dexter e encontra-se esquematizado na Figura 1.3.1.

Este mecanismo corresponde ao termo da interacção por troca referido anteriormente, eq. 1.22, e que traduz basicamente a interacção entre as duas nuvens electrónicas do dador e do aceitador, o que implica que exista sobreposição espacial entre as duas nuvens sendo necessário que a distância r_{12} entre os seus electrões seja, deste modo, pequena. A seguinte equação foi proposta por Dexter (50) para quantificar a taxa de transferência, k_{ET} , por troca de electrões:

$$k_{ET}(troca) = KJ \exp(-2 R_{DA}/L) \quad \text{eq. 1.31}$$

Nesta equação, K está relacionado com as interações específicas entre as orbitais, J corresponde ao integral de sobreposição normalizado para o coeficiente de extinção do aceitador e R_{DA} é a separação entre o dador e o aceitador relativamente ao raio de Van der Waals, L . Desta equação deriva uma equação equivalente à proposta para as cinéticas de Förster, eq. 1.28, que toma a forma (Breuninger 51):

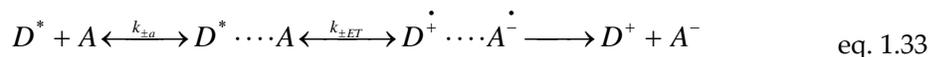
$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{[A]}{[A_0]}\right) \quad \text{eq. 1.32}$$

Comparando este mecanismo com o de Förster verificamos que enquanto este depende de R^6 o de Dexter depende de $\exp(-2 R_{DA}/L)$ o que o torna negligenciável para distâncias superiores a cerca de 10 Å. Por outro lado também é de salientar o facto do mecanismo de Dexter ser independente da força dos osciladores das transições envolvidas para o dador e o aceitador sendo apenas condicionado pelas regras de selecção de spin. Por fim, enquanto que a eficiência do mecanismo de Förster está directamente relacionada com força do oscilador do aceitador e com o rendimento quântico do dador, a eficiência do processo de Dexter não pode ser relacionada directamente com nenhuma grandeza experimental.

Por fim, vamos abordar o processo de transferência de electrões (Leznoff 32, 52-55) com uma especial ênfase em sistemas que envolvem, num primeiro passo, a criação de estados excitados através da absorção de um fóton. Este processo de transferência em dois passos encontra-se representado através de um diagrama simplificado de energias na Figura 1.3.1 de onde devemos sublinhar que a transferência de electrão se dá normalmente do estado excitado de menor energia do dador para o estado excitado também de menor energia do aceitador devendo este possuir um nível energético compatível, ou seja, de energia inferior ao estado excitado do dador, o que corresponde a um potencial redox do processo negativo. Como foi referido, este é um diagrama simplificado que pode traduzir, por exemplo, a transferência no caso de duas moléculas em solução. Na realidade, este processo pode ser bem mais complexo envolvendo bandas de condução de materiais condutores ou semi-condutores, envolvendo transferências de estados excitados de maior energia ou estados de menor energia, como é o caso dos estados tripletos. É este o caso dos complexos metálicos em que apenas as transições proibidas correspondentes a estados tripletos possuem um tempo de vida suficientemente longo, maior do que 1 ns, que permita que ocorra a transferência de electrão.

De facto, nestes processos bimoleculares é necessário que as duas moléculas que formam o par dador/aceitador se encontrem durante o tempo de vida dos estados excitados (contrariamente ao que ocorre nos processos de transferência de energia de Förster em que a interacção ocorre “à distância”, sem contacto entre as espécies) o que, numa solução, significa que ambas as moléculas terão que difundir ao longo da solução

na direcção uma da outra até se encontrarem, formando então um *complexo precursor*. Deste modo, a constante de associação, k_a , deste passo do processo será dependente da difusão. Após formação do complexo, dá-se a transferência do electrão da espécie redutora para a oxidante após o qual as novas espécies formadas se afastarão novamente. Assim a equação do processo pode ser desdobrada no seguinte esquema:



Nesta equação a constante k_{ET} quantifica o processo de transferência de electrão sendo o seu valor determinado, segundo um modelo semi-clássico, através da expressão:

$$k_{ET} = k \exp\left\{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right\} \quad \text{eq. 1.34}$$

ΔG^\ddagger representa a energia livre de activação cuja relação com a energia livre de Gibbs da reacção, ΔG° , é expressa pela seguinte equação:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda} \quad \text{eq. 1.35}$$

A constante k traduz a barreira electrónica da reacção e pode ser expressa na forma:

$$k = \sqrt{\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda RT}} H_{AB}^2 \quad \text{eq. 1.36}$$

Nestas equações, λ corresponde ao parâmetro de reorganização nuclear interpretado como a variação da energia do estado dos reagentes resultante da distorção da sua configuração de equilíbrio até ficar análoga à dos produtos mas sem a ocorrência da transferência do electrão. Este parâmetro é composto pela soma de duas componentes, sendo uma delas devida à reorganização interna das ligações do complexo, λ_i , enquanto que a outra é devida à reorganização das moléculas de solvente que rodeiam o par dador/aceitador, λ_s . Quanto a H esta é a designação da matriz de acoplamento electrónico e traduz a magnitude da interacção do electrão entre o estado dos reagentes e o estado dos produtos. Quanto maior a magnitude da interacção, maior será a probabilidade de transferência do electrão.

Por outro lado, a seguinte expressão permite calcular a energia livre do processo através dos potenciais redox do dador e do aceitador:

$$\Delta G^\circ = e(E_{D^+/D}^\circ - E_{A/A^-}^\circ) + w_P - w_R \quad \text{eq. 1.37}$$

Será esta grandeza, ou para ser mais preciso $-\Delta G^\circ$, a traduzir a intensidade da força motriz que impele um electrão da espécie dadora a “saltar” para a espécie aceitadora. Nesta equação w_P e w_R correspondem ao trabalho necessário para juntar os pares

dador/aceitador no estado dos produtos e dos reagentes, respectivamente. No entanto deve ser salientado que estas equações se aplicam apenas a sistemas em que as moléculas do dador e do aceitador são mantidas imóveis a uma distância e ângulo entre si fixos.

A figura seguinte permite uma melhor visualização deste modelo bem como de alguns dos seus factores. Ela baseia-se na teoria de Marcus (55-61) que prevê, entre outros aspectos, que a função da energia de Gibbs dos reagentes e dos produtos pode ser traduzida por parábola com curvaturas idênticas:

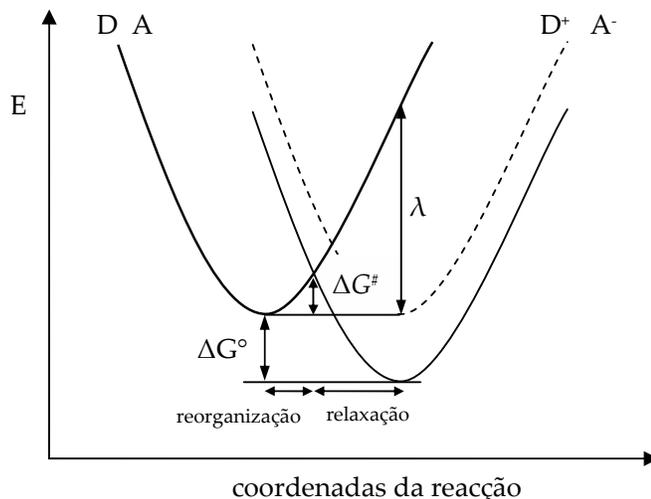


Figura 1.3.2 – Descrição dos parâmetros cinéticos de processos de transferência de electrão.

Na figura estão representadas duas linhas de superfícies energéticas dos produtos que mostram duas situações diferentes em termos da energia livre de Gibbs, sendo a linha tracejada correspondente a uma situação de $\Delta G^\circ = 0$ enquanto que a linha a cheio corresponde a uma situação de $\Delta G^\circ \neq 0$. Podemos facilmente observar que na primeira situação, $\Delta G^\circ = 0$, isso se irá traduzir por uma energia de activação significativa. A continuação do aumento de $\Delta G^\circ > 0$ provoca um deslocamento do ponto de intersecção das duas curvas de potencial para a direita o que se traduz num aumento da energia de activação e a consequente diminuição de k_{ET} . A evolução no sentido oposto da energia livre da reacção, $\Delta G^\circ < 0$, terá tradução numa diminuição da energia de activação até um mínimo de $\Delta G^\ddagger = 0$ e, consequentemente, máximo da constante k_{ET} . Esta é denominada a região normal. A partir deste ponto a teoria de Marcus para a transferência de electrão prevê que a energia de activação volte a aumentar à medida que o ponto de intersecção das duas curvas de potencial se desloca para a esquerda originando uma nova diminuição da constante do processo, k_{ET} . Esta região é denominada região invertida de Marcus.

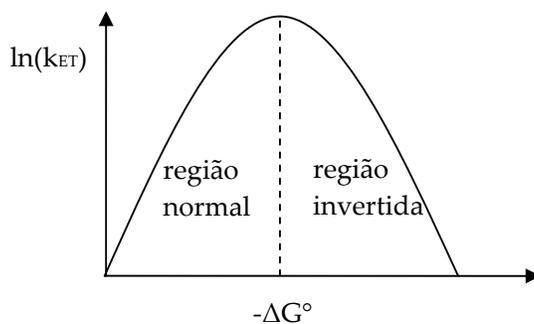


Figura 1.3.3 – Região normal e inversa da teoria de Marcus.

Um dos focos de relevante interesse da comunidade científica é exactamente maximizar o processo de transferência de electrões através da optimização dos seus três parâmetros principais: ΔG° , λ e H .

No caso da transferência de electrões para uma matriz condutora ou semi-condutora como é o caso da esperada nas amostras de sol-gel, o diagrama da Figura 1.3.1 toma uma forma ligeiramente diferente, uma vez que não irá existir apenas um estado do aceitador mas sim uma grande multiplicidade de estados que constituem a sua banda de condução, como se encontra exemplificado na figura seguinte.

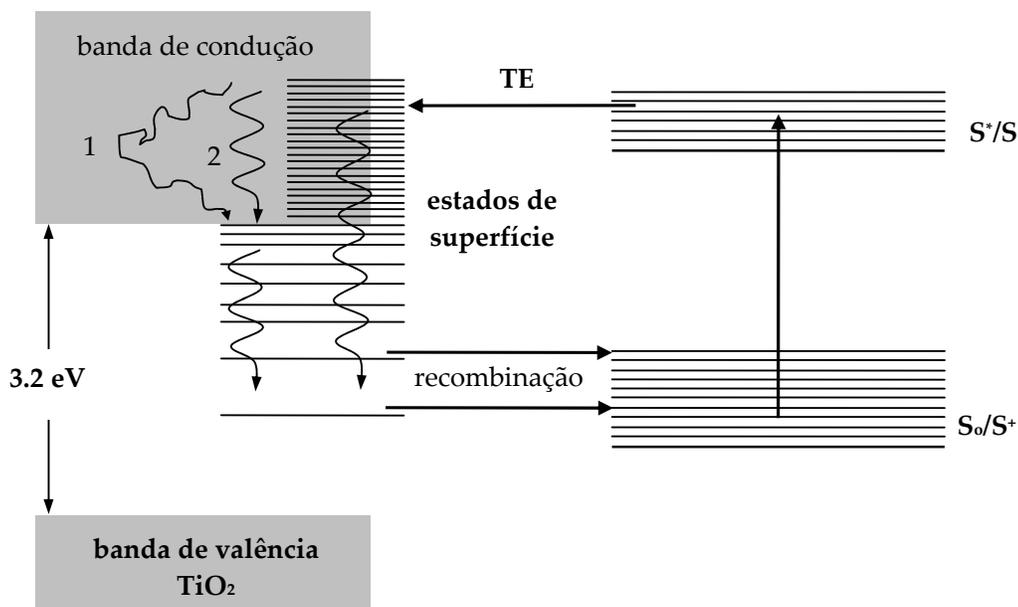


Figura 1.3.4 – Diagrama de energias para um processo genérico de transferência de electrão para uma matriz condutora ou semi-condutora.

Para um dado na presença de um semi-condutor, o processo de transferência de electrão será iniciado pela excitação de um electrão do seu estado fundamental. Esse electrão poderá ser transferido para os múltiplos estados de superfície do semi-condutor

desde que este passo seja rápido relativamente ao tempo de vida do estado excitado do dador, o que é conseguido através da sua adsorção ou ligação à superfície o que evita, assim, a necessidade de difusão. Este procedimento permite, no entanto, aumentar a probabilidade de ocorrência da transferência inversa que nas moléculas livres era evitada pela rápida solvatação das espécies iónicas formadas. De seguida, o electrão poderá relaxar para níveis energéticos mais baixos dos estados superficiais ou então ser injectado na banda de condução. Este processo de injeção é fundamentalmente condicionado pela natureza da matriz semi-condutora quer na sua constituição quer na sua estrutura embora não sejam totalmente conhecidos os seus mecanismos. Dos electrões injectados uma parte irá voltar à superfície quer através de processos de difusão, 1, quer através de processos de relaxação, 2. Uma vez nos estados superficiais, o electrão poderá recombinar-se formando novamente o dador no estado fundamental.

Para obtenção de um processo eficiente de transferência de electrões para a banda de condução que possam realizar trabalho num sistema exterior é necessário evitar alguns destes processos, o que se torna particularmente difícil se atendermos a que os tempos envolvidos na maior parte destes processos são da ordem das centenas ou mesmo dezenas de femtosegundos. A maneira mais activa de evitar a recombinação é incluir outra espécie capaz de reduzir mais eficazmente o ião formado pelo dador.

Por fim, uma elevada absorção bem como a formação de radicais estáveis, dado a elevada possibilidade de degradação do dador não poder ser menosprezada, são fundamentais na escolha destas espécies. As porfirinas, ftalocianinas e os complexos de bipyridina, nomeadamente os complexos de ruténio, fazem parte do grupo de dadores que melhor satisfazem estes requisitos, sendo principalmente de salientar estes últimos que são considerados os mais eficientes na actualidade (Nazeeruddin 62, Tachibana 63). Estes compostos apresentam boas transferências especialmente se possuírem grupos carboxílicos que, como já foi anteriormente referido, servem de “âncora” na sua ligação à estrutura condutora ou semi-condutora (Kalyanasundaram 38).

1.3.3 Processos de Agregação/Dimerização

Neste capítulo vamos debruçar-nos sobre os processos de agregação e do seu caso particular de dimerização, quer das porfirinas quer das ftalocianinas, abordando ainda o caso particular da formação de agregados mistos.

Desde os primórdios da investigação das porfirinas que se observaram fenómenos de agregação que foram estudados em pormenor pela primeira vez na década de 30 do século passado por Alexander (64). Estes compostos são conhecidos por poderem sofrer diferentes tipos de agregação, mesmo a concentrações inferiores a 10⁻⁶ M, que dependem normalmente quer de factores intrínsecos, como a presença ou não de átomos metálicos

centrais bem como da sua coordenação, ou a natureza dos seus substituintes (porfirinas aniónicas têm maior tendência a formar agregados) bem como a posição no anel onde ocorre a substituição (nas posições meso ou nos anéis pirrólicos), quer de factores extrínsecos motivados, por exemplo, por baixas solubilidades no solvente utilizado, por diferentes pH ou força iónica da solução, ou mesmo pela própria natureza do solvente. Embora do ponto de vista estrito do estudo de uma molécula destas este seja um efeito a evitar dois aspectos tornam fundamental a sua análise: as cinéticas de formação dos agregados são essenciais para um melhor conhecimento do seu comportamento em meios confinados onde este fenómeno pede ser ampliado; e o facto da própria natureza os utilizar como forma de optimização dos processos de fotoconversão. De facto, vários autores se têm dedicado ao estudo de sistemas agregados e multi-porfirínicos (65-70) essencialmente do ponto de vista da transferência de energia e/ou de electrão.

Por todos estes motivos, é corrente quando lidamos com compostos do tipo das porfirinas e das ftalocianinas considerarmos como provável a presença de algum tipo de agregação quer seja sob a forma de dímeros quer seja sob a forma de agregados de ordem superior. Esta propriedade é conferida essencialmente pela sua nuvem de electrões π deslocalizados ao longo do anel central de que resultam interações do tipo Van der Waals, ou seja, de tipo coulombiano que, pela sua natureza, se traduzem em energias de ligação baixas mas que devido à pequena distância que colocam as moléculas resultam muitas vezes em acoplamentos electrónicos π - π . Estes acoplamentos vão-se reflectir inúmeras vezes em alterações nos espectros de absorção e de emissão das espécies envolvidas. De facto, a uma das principais maneiras de aferir a presença de espécies agregadas numa amostra de porfirina/ftalocianina passa exactamente pela análise espectroscópica das amostras nomeadamente através de testes de conformidade à lei de Beer-Lambert. Desvios negativos a esta lei evidenciam uma provável presença de agregados. Os seus espectros de absorção também evidenciam diferenças principalmente ao nível do comprimento de onda dos máximos de absorção bem como do próprio coeficiente de extinção molar. Já as alterações que surgem ao nível da emissão são muito dependentes da estrutura do agregado formado podendo mesmo não ocorrer qualquer emissão.

Estas alterações espectroscópicas referidas serão tão mais vastas conforme resultem de acoplamentos fortes, fracos ou muito fracos, tendo o seu efeito sido estudado por vários autores sendo de destacar os efectuados por M. Kasha (71) que resultaram no modelo excitónico de caracterização e quantificação das perturbações espectrais resultantes destes acoplamentos.

Segundo este modelo os estados fundamentais e excitados dos agregados podem ser obtidos através dos respectivos estados dos monómeros. De facto, este modelo assume

a forma de uma teoria de perturbações sempre que a sobreposição das orbitais entre constituintes do agregado for pequena permitindo preservar a individualidade de cada uma das suas moléculas. A perturbação introduzida resulta num desdobramento do estado excitado do agregado em relação aos monómeros enquanto que no nível fundamental resultará apenas num deslocamento derivado da interacção de Van der Waals. O desdobramento observado é quantificado através de:

$$\Delta E_{\text{agregado}} = \Delta E_u + \Delta D \pm E \quad \text{eq. 1.38}$$

Nesta equação ΔE_u representa a diferença energética entre os estados fundamentais e excitado dos monómeros, ΔD corresponde ao deslocamento de Van der Waals dos estados fundamentais e E representa a energia de interacção devida à troca de energia entre duas moléculas do agregado. A tradução gráfica destas grandezas é apresentada na figura seguinte (adaptado de Kemnitz (72)).

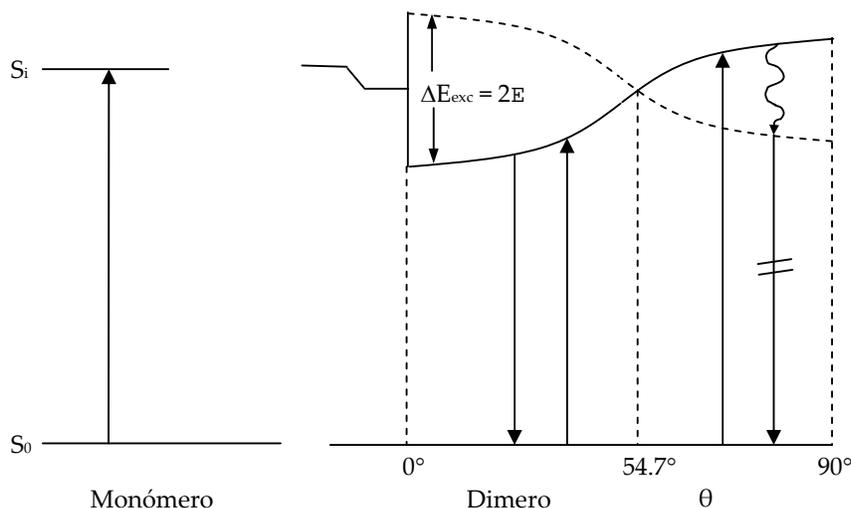
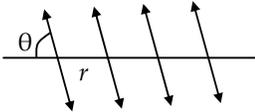
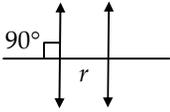
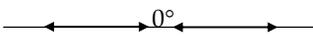
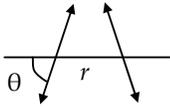


Figura 1.3.5 – Diagrama do desdobramento excitónico para dímeros com momentos de transição paralelos em função de θ .

Como podemos observar, a energia da interacção depende da orientação relativa dos momentos dipolares de transição das moléculas do agregado, sendo zero para o ângulo mágico 54.7° mas diferente de zero para ângulos maiores ou menores, bem como da distância entre os centros de interacção. As expressões relativas às energias resultantes das diferentes orientações são apresentadas na tabela seguinte, onde N representa o número de moléculas que constituem o agregado enquanto que μ corresponde aos momentos de transição dos monómeros.

Tabela 1.1 – Fórmulas das energias de interação relativas às diferentes orientações entre os momentos dipolares de transição envolvidos.

Geometria	ΔE_{exc}	Prop. Espectroscópicas
	$4\left(\frac{N-1}{N}\right)\left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)(1-3\cos^2\theta)$	Fluorescentes ou não fluorescentes, desvios para o azul ou vermelho da absorção
	$2\left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)$	Não fluorescentes, desvio para o azul da absorção
	$4\left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)$	Fluorescentes, desvio para o vermelho da absorção
	$2\left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)(1+\cos^2\theta)$	Fluorescentes, desvio para o azul ou para o vermelho da absorção

No caso das porfirinas os exemplos clássicos de acoplamentos entre moléculas referem-se à formação de agregados do tipo *J*, com ângulos entre monómeros inferiores a 54.7°, e aos agregados do tipo *H*, com ângulos superiores ao ângulo mágico (69, 73-76). De uma maneira simplista podemos dizer que nos agregados *J* as moléculas da porfirina agrupam-se de uma maneira linear enquanto que nos agregados do tipo *H* os monómeros organizam-se co-facialmente. Em termos espectroscópicos as duas espécies comportam-se de acordo com o previsto teoricamente pelo modelo de Kasha observando-se um forte desvio da banda de Soret para o vermelho no caso do agregado *J* acompanhado de emissão de fluorescência, enquanto que no agregado *H* o desvio da banda de Soret registado é para o azul, sendo neste caso a emissão nula. Para as situações intermédias temos uma enorme variedade de comportamentos que dependem fundamentalmente dos arranjos entre monómeros que propiciam uma melhor estabilização do sistema. Foi mostrado (Sanders 77, Hunter 78) que estes arranjos parecem ser razoavelmente independentes dos grupos substituintes bem como da presença e natureza de metais centrais. Por outro lado, a configuração mais habitual traduz-se num alinhamento em que duas moléculas se situam co-facialmente a uma distância da ordem dos 3.5 Å com uma distância entre centros dos anéis porfíricos de cerca de 3 Å. Este arranjo corresponde a situações com um ângulo entre unidades inferior ao ângulo mágico sendo, por isso, de esperar usualmente desvios para o vermelho da banda de Soret dos agregados que apresentam alguma emissão com tempos de vida inferiores à dos monómeros.

É de salientar também que muitos dos agregados observados derivam da formação prévia de formas protonadas das porfirinas (Akins 74). De facto, a repulsão resultante da forte densidade electrónica do anel central é fortemente atenuada se for colocada carga positiva no centro desse mesmo anel que, assim, favorece a aproximação entre os monómeros ao aumentar a atracção electrostática entre partes da molécula com diferentes cargas efectivas.

As interações abordadas até agora resultam de acoplamentos entre bandas da mesma natureza e com energias semelhantes, normalmente acoplamentos entre bandas Q. Porém, acoplamentos entre bandas distintas, B e Q, também podem ocorrer em condições específicas. Estes acoplamentos são caracterizados por desdobramentos da banda de Soret, banda B, e por alterações na grandeza relativa das bandas Q (Zimmermann 79) resultantes da transferência selectiva dos momentos dipolares entre a banda B de menor energia e uma a banda Q.

Alterações ao nível da polarização da fluorescência também são reportadas para sistemas com fortes acoplamentos deste tipo que resultam num efeito nivelador da dependência da sua anisotropia em relação ao comprimento de onda que pode ser observada em vários destes sistemas não metálicos.

Para o caso dos hetero-dimeros, ou dimeros mistos, o modelo de Kasha tem uma aplicabilidade muito limitada. O desenvolvimento matemático deste modelo parte do pressuposto que, como foi anteriormente indicado, as duas moléculas que interagem são iguais e, como tal, as suas funções de estado são também iguais. Este aspecto introduz simplificações matemáticas que permitem a obtenção de um modelo simples das perturbações espectrais resultantes da interacção das orbitais moleculares. Se as moléculas envolvidas na interacção forem bastantes semelhantes em termos das suas estruturas e distribuição das suas orbitais π , algumas previsões e explicações sobre o seu comportamento espectral poderão ser feitas, mas em sistemas com moléculas muito diferentes este modelo não é capaz de objectivamente fazer quaisquer previsões. No caso dos sistemas com porfirinas e ftalocianinas, que também são objecto de estudo deste trabalho, as semelhanças entre as nuvens π das duas espécies podem incentivar-nos a analisar o seu comportamento à luz do modelo de Kasha mas extrema cautela deve ser utilizada no retirar de conclusões.

Capítulo 2 - Breve abordagem aos métodos, técnicas e instrumentos

Neste capítulo são descritos os métodos, técnicas e instrumentação utilizada no decorrer deste trabalho tendo-se optado pela separação em duas partes. Uma primeira parte é referentes a técnicas e instrumentação de espectroscopia óptica, designadas fundamentais. A utilização destas técnicas foi efectuada em equipamento disponível no Departamento de Física da Universidade do Minho e/ou com a nossa participação directa na obtenção dos resultados e nelas se baseou a grande maioria do trabalho aqui apresentado. Na segunda parte são abordadas uma série de outras técnicas que, embora de grande importância, ou são de menor relevância para o trabalho desenvolvido, ou não se encontram sedeadas nesta Universidade tendo sido requerida externamente a sua aplicação às amostras por nós preparadas sendo a nossa intervenção limitada à análise dos resultados reportados.

2.1 Técnicas e Instrumentação Fundamentais de Espectroscopia Óptica

Quando uma molécula é irradiada com radiação electromagnética podem ocorrer vários fenómenos de interacção entre as duas entidades que dependem do facto de a energia do fotão incidente ser compatível com a estrutura energética da molécula. Assim, devido à quantificação dos níveis energéticos permitidos aos electrões constituintes da molécula, as energias envolvidas nos processos de promoção de electrões por absorção de radiação electromagnéticas também estão devidamente quantificadas. Na figura seguinte é apresentado de modo sucinto um diagrama de energias possível para uma qualquer molécula orgânica.

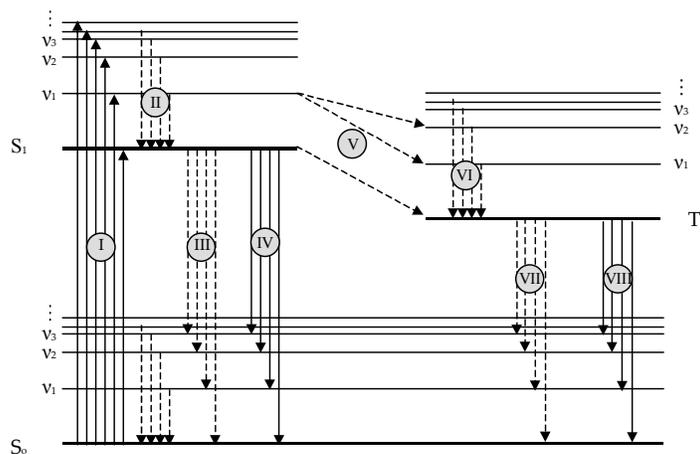


Figura 2.1.1 – Diagrama genérico de energias e de processos de interacção com a luz para uma molécula orgânica.

2.1.1 Espectroscopia de Absorção

As transições efectuadas do nível vibracional mais baixo do estado fundamental S_0 para qualquer um dos níveis vibracionais do estado excitado S_1 , correspondentes ao processo I no esquema anterior, requerem a absorção de radiação da zona do ultravioleta e do visível. Se a radiação incidente for de comprimentos de onda maiores, zona do infravermelho próximo até à zona do infravermelho, apenas originará transições entre níveis vibracionais dentro do mesmo nível electrónico. Por fim, radiação da zona do infravermelho longínquo e das microondas é responsável apenas por transições que envolvem estados de rotação das moléculas.

As regiões do espectro onde um dado material absorve a radiação são características do próprio material. Além deste facto, o valor da radiação absorvida para cada comprimento de onda, λ , está perfeitamente quantificada pela lei de Beer-Lambert:

$$A = l.c.\varepsilon \quad \text{eq. 2.1}$$

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{eq. 2.2}$$

em que a absorção, A , é directamente proporcional à concentração do material que absorve, c , ao percurso óptico da radiação ao atravessa-lo, l , e ao coeficiente de extinção molar, ε , que esse material apresenta para cada comprimento de onda. Na segunda equação temos que I_0 corresponde à intensidade do feixe incidente na amostra enquanto que I corresponde à intensidade de luz transmitida.

O espectrómetro de absorção utilizado neste trabalho foi um SHIMADZU UV-3101PC e cuja configuração utilizada na aquisição dos espectros de absorção apresentados neste trabalho foi: intervalo de varrimento entre 350 a 800 nm; velocidade de varrimento média, cerca de 200 nm/min; fendas de 1 nm; e passo de 1 nm.

2.1.2 Absorção Transiente

O desenvolvimento de técnicas espectroscópicas ultra-rápidas tem-se efectuado ao longo das últimas duas décadas à base do desenvolvimento de fontes laser com elevadas taxas de repetição e com pulsos da ordem dos fentossegundos (Reid 80). Dentro destas técnicas encontram-se, com um desenvolvimento relevante, as baseadas na técnica de bombeamento-prova- "pump-probe" (Fox 81, Foggi 82).

A técnica tem por base a incidência numa amostra de dois feixes auto-correlacionados ou com correlações cruzadas. Os dois feixes são obtidos a partir da divisão através de um divisor de feixe ("beam splitter") de um feixe laser descrevendo depois trajectórias diferentes. Um será transportado através de uma linha com possibilidade de controlo do atraso até incidir na amostra. Este será o feixe de

bombeamento e será responsável por iniciar o processo que pretendemos observar. A sua intensidade será normalmente muito maior do que outro feixe, o feixe de prova. Este é obtido através da conversão da fracção do feixe inicial correspondente em luz branca após a qual esta irá passar pela sua linha de atraso incidindo de seguida na amostra com um ângulo diferente do feixe de bombeamento, de forma a evitar a incidência do feixe de bombeamento no detector, e com um ângulo de polarização entre si igual ao ângulo “mágico”, 54.7° , de forma a evitar a observação de fenómenos de relaxação não relacionados com as dinâmicas dos estados excitados. Este feixe irá sofrer alterações que podem ser uma amplificação, atenuação ou refacção produzidas pelo processo que foi iniciado pelo feixe de bombeamento e que serão detectadas por um CCD acoplado a um monocromador. A sua linha de atraso permite que o feixe de prova analise a amostra em tempos diferentes após incidência do feixe de bombeamento permitindo obter a resolução temporal para a técnica. A análise das alterações do feixe de prova traduz-se na obtenção da absorção transiente de moléculas presentes que reflecte os processos dinâmicos ocorridos no estado excitado. Neste caso, a lei de Beer toma uma nova forma dado que a absorção não se processo a partir do estado fundamental mas sim do estado excitado, que é obtido quando a amostra é iluminada com um feixe de bombeamento. Assim a razão presente nesta equação será agora entre as intensidades na presença, $I_{t,bomb}$, e na ausência desse feixe de bombeamento, $I_{t,s/ bomb}$, resultando numa absorção foto-induzida:

$$A_{FI} = \log\left(\frac{I_{t,s/ bomb}}{I_{t,bomb}}\right) = \varepsilon_{exc} c_{exc} l \quad \text{eq. 2.3}$$

Neste caso, ε_{exc} representa o coeficiente de extinção molar do estado excitado e c_{exc} a concentração de estados excitados. Normalmente os resultados obtidos surgem sobre a forma de variação da absorção, ΔA , observando-se intermitentemente a intensidade transmitida quando o feixe de prova interage ou não com o feixe de bombeamento de forma a corrigir eventuais flutuações da fonte (Benkó 83). Daqui resulta:

$$\Delta A = \log\left(\frac{I_{prova}}{I_{ref}}\right)_{s/ exc.} - \log\left(\frac{I_{prova}}{I_{ref}}\right)_{c/ exc.} \quad \text{eq. 2.4}$$

Sobre estes processos podem ser obtidos dois tipos de informação: espectros de absorção transiente, variando o comprimento de onda do detector para um atraso após o início do processo constante; ou cinéticas dos processos dinâmicos, analisando as variações do feixe ao longo de um intervalo de tempo para um comprimento de onda fixo.

Da análise da absorção transiente podemos retirar informação relevante sobre as dinâmicas dos estados envolvidos (Benkó 83). Assim um despovoamento do estado fundamental é observado como uma variação negativa da absorção durante o impulso de bombeamento seguida de um processo de recuperação do estado fundamental. No evento

oposto da absorção de estados excitados verifica-se uma variação positiva da absorção seguida do decaimento para o estado fundamental. Se ocorrer emissão estimulada isso irá traduzir-se numa variação negativa da absorção equivalente a um aumento da intensidade do feixe de bombeamento. Por fim, a formação de foto produtos é observada como uma variação positiva da absorção após o pulso de excitação.

As medidas de absorção transiente efectuadas durante este trabalho foram realizadas no Centro Laser de Lund situado no Departamento de Química Física da Universidade de Lund, Suécia, com um espectrómetro de absorção transiente com uma resolução da ordem dos centésimos de picossegundos e encontra-se esquematizado na figura seguinte:

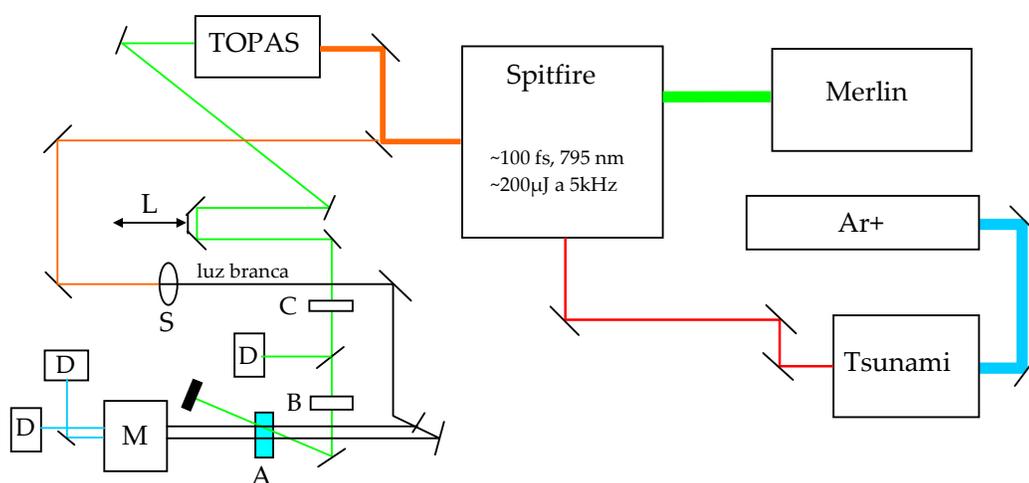


Figura 2.1.2 – Esquema geral do sistema de espectroscopia de absorção transiente utilizado no Centro Laser de Lund.

Neste esquema L corresponde à linha de atraso do feixe de bombeamento, S é um cristal de safira para produção da luz branca do feixe de prova, C é um chopper, B um Berek para rotação da polarização do feixe de bombeamento de forma a obter o ângulo “mágico entre ambos, A é a amostra, M o mon cromador e D os fotodetectores. Quanto à fonte da luz pulsada, ela é constituída por um laser Tsunami (Mode-Locked Ti:Sapphire) da Spectraphysics, bombeado por um laser Ar⁺, capaz de fornecer impulsos com larguras entre < 35 fs até 100 ps e cobrindo uma gama de comprimentos de onda desde os 690 nm até 1080 nm com potências à saída > 2 W e taxas de repetição da ordem dos kHz. A saída deste laser é dirigida para um amplificador regenerador Spitfire da Spectraphysics que é bombeado por um laser Merlin (Q-Switched Neodymium: YLF) com uma potência média de 10 W e uma taxa de repetição de 1 kHz. O feixe à sua saída é dividido ~1/9 sendo a fracção maior dirigido para um TOPAS (Tunable Optical Parametric Amplifier) da

Quanta System que fornecerá o feixe de bombeamento com o comprimento de onda adequado para o processo em estudo.

2.1.3 Espectroscopia de Emissão

Após a absorção de um fóton, processo I, com energia suficiente para promover um electrão do nível S_0 para um nível excitado, por exemplo o nível singletos S_1 , o electrão pode voltar novamente ao estado fundamental através de vários processos diferentes. No entanto, qualquer que seja o caminho para o decaimento, este começa por um decaimento no estado excitado para níveis vibracionais correspondentes de mais baixa energia, processo II. A partir destes, o electrão pode decair por processos não radiativos, processo III, que são originados por colisões com outras moléculas do meio sendo a energia absorvida pelo choque, ou decair através de processos radiativos, processo IV, que implicam a emissão de fótons. A este último processo damos o nome de fluorescência. Porém também pode ocorrer em certos casos em que existe alguma sobreposição dos estados excitados singletos e tripletos, a passagem para este último estado, processo V, podendo depois o electrão decair novamente para o seu estado vibracional mais baixo deste nível e, posteriormente, decair para o estado fundamental por processos não radiativos ou radiativos. A este último processo radiativo damos o nome de fosforescência.

O facto de existirem vários processos não radiativos a competir directamente com a emissão de fótons leva-nos a definir como rendimento quântico de um processo de luminescência como:

$$\phi = \frac{\text{número fótons emitidos}}{\text{número fótons absorvidos}} \quad \text{eq. 2.5}$$

O integral da intensidade de luz emitida, I_F , após excitação com radiação de um determinado comprimento de onda de intensidade I_λ , onde o fluoróforo absorve A_λ é dado por:

$$I_F = I_\lambda a_\lambda n^2 \phi G \quad \text{eq. 2.6}$$

Nesta equação n corresponde ao índice de refração do meio e G é um parâmetro geométrico dependente da instrumentação.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um espectrofluorímetro Fluorolog-2 da SPEX, na configuração F2121 que consiste fundamentalmente numa lâmpada de xénon de 450 W, monocromadores duplos Spectramate 1680 B na excitação e na emissão, um contador quântico de referência Hamamatsu R508 com uma célula de rodamina B e como detector um fotomultiplicador Hamamatsu R928 termo-electricamente arrefecido. A recolha dos espectros é efectuada para um computador operando com o programa DM300F que permite a aquisição, processamento e exportação dos dados em formato

texto para posterior análise. Como configuração utilizada na obtenção dos espectros de emissão e de excitação foram utilizados normalmente fendas de 1 mm, passos de 1 nm e tempos de integração de 1 s. Os espectros foram obtidos na geometria perpendicular para as soluções e na geometria frontal (“front face”) para as amostras de sol-gel e filmes sendo os espectros de excitação e de emissão adquiridos em modo corrigido contra a referência (S/R) para evitar eventuais flutuações da intensidade da lâmpada enquanto a emissão foi corrigida para a resposta do fotomultiplicador.

2.1.4 Temporização de Fótons Únicos

A principal diferença experimental que nos permite distinguir a fluorescência da fosforescência tem a ver com o tempo de vida do estado excitado. No primeiro caso os tempos de vida normais situam-se entre as centenas de picossegundos até às centenas de nanossegundos, enquanto que os tempos de vida no caso da fosforescência se situam nos microssegundos. Esta diferença de tempos de vida deve-se ao facto de esta última ser uma transição proibida, envolvendo uma mudança de spin do electrão tendo, por isso, uma probabilidade mais baixa de ocorrência o que leva a tempos de vida mais longos. Por outro lado, o facto dos tempos de vida serem longos origina uma maior probabilidade de decaimento por processos não radiativos o que leva a rendimentos quânticos de fosforescência bastante baixos (um processo de aumentar estes rendimentos é baixar a temperatura da amostra).

Na figura seguinte encontra-se representado todo um sistema de temporização de fótons únicos, incluindo monocromadores, porta amostras, porta filtros e polarizadores, etc.

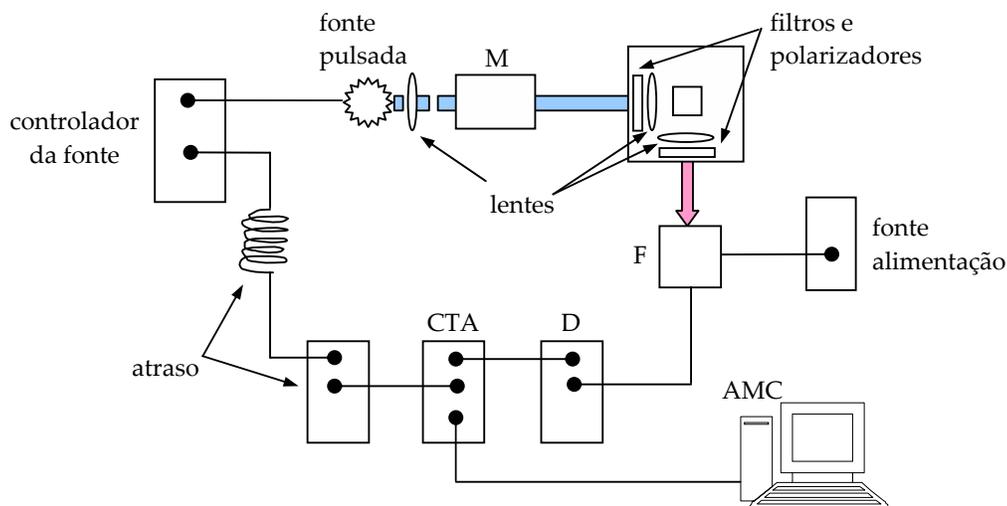


Figura 2.1.3 – Esquema genérico de um equipamento TFU onde CTA corresponde a um conversor tempo/amplitude, D um discriminador, M um monocromador, F um fotomultiplicador e AMC a um analisador multicanal.

Os parâmetros do decaimento só serão obtidos após desconvolução da curva de decaimento da amostra com o perfil do decaimento da fonte.

No presente trabalho foram utilizadas como fonte de luz pulsada os NanoLED da IBH, que operam com frequências de repetição que podem ir até 1 MHz (normalmente foi utilizada uma taxa de repetição de 800 kHz), com cerca de 1.4 ns de largura a meia altura, de referências 01 (490 nm, largura de banda de 50 nm), referência 03 (370 nm, largura de banda de 10 nm) e 09 (560 nm, largura de banda de 12 nm) e controlados por um controlador de díodos pulsados da IBH. Como monocromador da excitação foi usado um monocromador duplo H10 da Jobin-Yvon com fendas de 1 mm. O baixo rendimento quântico da maior parte das porfirinas estudadas a par da baixa intensidade das fontes disponíveis no nosso laboratório nos comprimentos de onda ideias para a sua excitação (quer na banda de Soret quer nas bandas Q) impossibilitaram a utilização de um monocromador para selecção da luz de emissão sendo necessário utilizar diferentes filtros de corte (com comprimentos de onda de corte de 570, 615 e 650 nm) e filtros de interferência para os comprimentos de onda 600 e 650 nm.

Quanto ao detector, foi utilizado um fotomultiplicador de janela da marca Hamamatsu, modelo R2949. Nesta topologia o equipamento funciona em modo inverso, ou seja, o fotomultiplicador fornece o START enquanto que o NanoLED fornece o STOP. A aquisição foi efectuada através de um analisador multicanal PCA3 da Oxford Instruments enquanto que os dados foram analisados de forma a se obter os parâmetros do decaimento utilizando o software de análise de reconvolução da IBH, versão 4. Para comprovação da qualidade dos ajustes obtidos utilizaram-se como critérios a distribuição dos resíduos bem como o valor de χ^2 . Quanto a este último parâmetro, os resultados apresentados nesta tese referentes a esta técnica consideram o valor de $\chi^2 < 1.2$ como critério de qualidade do ajuste podendo, no entanto, alguns valores poderão situar-se ligeiramente acima deste limiar se a análise dos resíduos indiciar um ajuste correcto e a introdução de novas componentes não permitir melhorar o seu valor.

Esta montagem permite também a medição da anisotropia da emissão (que será apresentada na secção seguinte). Para tal terão de ser utilizados polarizadores para selecção de apenas uma das componentes horizontais ou verticais quer da luz de excitação quer da luz de emissão sendo adquiridos os vários decaimentos para as quatro combinações dos polarizadores, enquanto que o perfil da fonte pulsada é adquirido sem qualquer polarizador. A obtenção dos tempos de rotação da molécula fluorescente bem como dos valores de R_0 e de R_∞ é efectuada neste caso recorrendo às rotinas para cálculo de anisotropia implementadas no programa da IBH.

Com a introdução de pequenas alterações no equipamento desta montagem, é possível obter espectros de fluorescência resolvidos no tempo. Estas alterações incluem o

acoplamento de um motor de passo ao monocromador de emissão para incremento sequencial do comprimento de onda com um passo de 0.5 nm. No processo de aquisição este é feito também sequencialmente com incrementos de um canal de cada vez mantendo fixo o tempo de aquisição em cada canal.

2.1.5 Polarização da Fluorescência

Quando uma amostra é irradiada com luz linearmente polarizada ocorre um fenómeno de foto-selecção das moléculas que consiste numa absorção preferencial da luz dependente da grandeza da componente do momento dipolar de transição na direcção do campo eléctrico da radiação incidente. Do mesmo modo, a radiação emitida será também ela polarizada segundo uma direcção paralela ao momento de transição para a emissão. Este pode ser paralelo, perpendicular ou, situação mais comum, possuir um determinado ângulo, $0^\circ < \alpha < 90^\circ$, em relação ao momento de transição da absorção. Se as moléculas permanecerem imóveis no durante o tempo de vida do estado excitado, a emissão deverá, portanto, ser também polarizada.

Porém, o mais usual é verificar-se um determinado grau de despolarização que resulta principalmente do facto das moléculas não se encontrarem perfeitamente imóveis, havendo uma rotação durante o tempo de vida do seu estado excitado que altera a direcção do seu dipolo de emissão, ou devido a interacções com outras moléculas. Estes fenómenos são controlados pela capacidade de difusão das moléculas e, como tal, dependem de factores que a controlam, nomeadamente da viscosidade do meio, do raio hidrodinâmico das moléculas envolvidas bem como da sua forma, e do tempo de vida de fluorescência. Como é óbvio, o facto do fluoróforo se encontrar livre ou ligado a outra estrutura vai também condicionar grandemente a polarização da luz emitida.

A polarização, P , está relacionada com a anisotropia, r , através da equação:

$$P = \frac{3r}{2+r} \quad \text{eq. 2.7}$$

Deste modo, a dependência da anisotropia da emissão, r , em relação aos vários factores apresentados pode ser traduzida através da equação de Perrin que toma, entre várias, a seguinte forma:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} \left(1 + \frac{kT}{\eta V} \tau \right) \quad \text{eq. 2.8}$$

Nesta equação k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, η representa a microviscosidade do meio onde o fluoróforo se encontra, V é o seu volume hidrodinâmico, τ é o tempo de vida da espécie fluorescente enquanto que r_0 corresponde à anisotropia intrínseca cujo valor pode ser determinado através da medição da

anisotropia em soluções vitrificadas podendo obter-se, desse modo, também o valor de α que será dado por:

$$r_0 = \frac{2}{5} \left(\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right) \quad \text{eq. 2.9}$$

A equação de Perrin apresentada para a anisotropia também toma usualmente a forma seguinte, onde ϕ se denomina por tempo de correlação rotacional:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} \left(1 + \frac{\tau}{\phi} \right) \quad \text{eq. 2.10}$$

$$\frac{1}{\phi} = \left(\frac{kT}{\eta V} \right) \quad \text{eq. 2.11}$$

Também podemos verificar que quando $\phi \gg \tau$ a anisotropia tende para a anisotropia intrínseca. Em termos de valores limite da anisotropia esta terá valores dentro do intervalo $0.4 > r > -0.2$ dependendo do alinhamento entre o momento dipolar de absorção e de emissão, tendendo para 0 (zero) quando a molécula se encontra livre para rodar.

Além da rotação, as outras causas mais usuais de diminuição da anisotropia da fluorescência reportam-se à transferência não radiativa de energia (que ocorre fundamentalmente quando são usadas elevadas concentrações) e fenómenos de difusão e reabsorção da fluorescência (este último relacionado directamente com sobreposição dos espectros de absorção e emissão e com elevadas densidades ópticas).

O método mais usual de determinação da anisotropia consiste em excitar a nossa amostra com luz polarizada segundo a direcção z e depois proceder à medição da intensidade de emissão segundo uma direcção perpendicular à incidência através de um polarizador orientado paralelamente à excitação, I_{\parallel} , e posteriormente orientado segundo uma direcção perpendicular à excitação, I_{\perp} . Porém, temos que proceder à introdução de correcções instrumentais, G , o que implica que em vez das duas medições indicadas serão necessárias quatro correspondentes às quatro combinações possíveis dos polarizadores de excitação e de emissão – I_{VV} , I_{VH} , I_{HH} e I_{HV} . Deste modo resulta que a equação para a anisotropia toma a forma:

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}} \quad \text{eq. 2.12}$$

$$G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}} \quad \text{eq. 2.13}$$

A anisotropia da fluorescência também pode ser analisada através de técnicas transientes. Neste caso, consideramos que após excitação da amostra com um impulso δ o

decaimento da anisotropia de moléculas simétricas (esféricas) livres será mono-exponencial do tipo:

$$r(t) = r_0 e^{-t/\phi} \quad \text{eq. 2.14}$$

Em termos experimentais temos, novamente, que a anisotropia transiente será dada por:

$$r(t) = \frac{I_{VV}(t) - GI_{VH}(t)}{I_{VV} + 2GI_{VH}(t)} \quad \text{eq. 2.15}$$

$$G = \frac{I_{HH}(t)}{I_{HV}(t)} \quad \text{eq. 2.16}$$

Por fim, a molécula também pode estar limitada nos seus movimentos nomeadamente pela presença de qualquer forma de interação física (confinamento) ou química (ligação) com moléculas vizinhas. Neste caso, a anisotropia deixa de decair para zero com o tempo infinito obtendo-se $r(\infty) \neq 0$ e a equação da anisotropia resolvida no tempo toma a forma:

$$r(t) = (r_0 - r_\infty)e^{-t/\phi} + r_\infty \quad \text{eq. 2.17}$$

O decaimento da anisotropia irá ser exponencial desde um valor inicial de r_0 até ao valor final de r_∞ . É preciso salientar que a expressão apresentada é adequada para os sistemas mais simples e que a introdução de assimetrias na molécula, com a presença de diferentes eixos de rotação, torna necessário o recurso a expressões matemáticas mais complexas.

2.2 Outras Técnicas

2.2.1 Termogravimetria

As técnicas termométricas de análise de materiais baseiam-se na análise da variação de uma qualquer propriedade do material em estudo com a variação da temperatura ou na maneira como um material absorve calor. De todas elas, neste trabalho apenas fazemos referência a duas por serem as únicas que serão utilizadas, e estas são a Termogravimetria (TGA) e a Termogravimetria Derivativa (DTG).

Quer a TGA quer a DTG utilizam como instrumentação básica uma termobalança para monitorizar a variação da massa de uma amostra de nosso material à medida que se varia a temperatura de um modo linear (Ewing 84). Termobalança corresponde a uma balança com possibilidade de controlo do calor fornecido a uma amostra. Os resultados recolhidos mostram como a massa varia com a temperatura e os diversos patamares apresentados dão-nos informação acerca dos componentes que vão abandonando a amostra.

No caso da DTG os resultados da variação da massa com a temperatura são apresentados sobre a forma da sua derivada que permite muitas vezes uma melhor identificação dos vários patamares. Deste modo, esta técnica, revela-se bastante útil no estudo de materiais heterogéneos, como é o caso do sol-gel em que estão presentes diferentes solventes simultaneamente. Estas técnicas também podem ser utilizadas analisando a variação da massa da nossa amostra quando sujeita durante um certo período de tempo a uma temperatura constante, normalmente superior ao ponto de ebulição mais elevado de todos os solventes do sistema. Este processo permite eliminar todos os solventes da amostra obtendo uma amostra seca e ao mesmo tempo aferir a percentagem de solventes na massa da amostra. Através do conhecimento das densidades dos diferentes componentes do sistema, esta técnica também permite avaliar a porosidade dos materiais analisados.

Neste trabalho foi utilizado uma balança termogravimétrica TG 1000 da Rheometric Scientific, a operar sob uma atmosfera circulante de argón, pertencente ao Departamento de Química da Universidade do Minho.

2.2.2 Isotérmicas de Adsorção Física de Gases (BET)

As iniciais BET derivam dos nomes Brunauer, Emmett e Teller (Brunauer 85), respectivamente, dos autores do método de medição de áreas efectivas de materiais sólidos com formas complexas, como é o caso de materiais porosos, utilizando para isso as isotérmicas de adsorção/desadsorção de outras moléculas. Este método baseia-se nas isotérmicas de Langmuir, para uma monocamada, estendendo-a a adsorções multicamada, descrevendo o comportamento de um gás à medida que vai preenchendo um material poroso.

De facto, da análise das curvas de adsorção podemos observar inicialmente uma pequena variação na pressão para grandes introduções de gás que deriva das primeiras moléculas em contacto com a amostra serem adsorvidas na superfície não contribuindo para um aumento da pressão. Após o preenchimento desta primeira camada, a pressão passa a comportar-se “normalmente”, ou seja observa-se um aumento linear desta com a introdução de mais moléculas de gás na amostra, enquanto se formam camadas sobrepostas paralelamente com condensação capilar, até que, no limite, atingimos uma situação onde se dá o preenchimento total dos poros. Esta zona linear das curvas de adsorção pode ser descrita pela equação das isotérmicas BET:

$$\frac{P}{n_{ad}(P^0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad \text{eq. 2.18}$$

com:

$$C = \exp\left(\frac{\Delta H_{ad} - \Delta H_{cond}}{RT}\right) \quad \text{eq. 2.19}$$

enquanto que P e P^0 correspondem à pressão residual sobre a amostra e à pressão de saturação do vapor à temperatura absoluta, T , da isotérmica, R é a constante dos gases perfeitos a temperatura absoluta, n_m representa a capacidade da monocamada (mol/g) e n_{ad} corresponde ao número de moléculas adsorvidas.

Dado que são diferentes os mecanismos que regem a adsorção para as baixas e altas pressões residuais, a equação BET só pode ser aplicada na fase de enchimento dos poros e, por isso, só podem fornecer informação acerca das áreas efectivas. Deste modo, segundo a teoria BET podemos estimar o número de moléculas necessárias para cobrir toda a superfície do material com uma monocamada. Se conhecermos a dimensão destas moléculas podemos obter os valores das áreas efectivas, S , dos materiais em estudo que será dada por:

$$S = n_m A_m N \quad \text{eq. 2.20}$$

onde A_m representa a área ocupada por uma molécula ($A_m(\text{N}_2) = 0.162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$) e N corresponde ao número de Avogadro.

A situação de condensação capilar é descrita pela equação de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-f\gamma_0 V_L}{RT r_m} \quad \text{eq. 2.21}$$

onde f é um factor de forma ($f=1$ para adsorção e 2 para desadsorção), γ_0 é a tensão superficial do líquido, V_L corresponde ao volume molar do líquido e r_m representa a raio do menisco. O raio do menisco relaciona-se com o raio dos poros, r , e com a espessura da camada adsorvida à superfície do material, t , através da expressão:

$$r = r_m + t \quad \text{eq. 2.22}$$

Pelo método t consideramos que a relação entre esta grandeza (em nanómetros) e o número de moléculas adsorvidas e a capacidade da monocamada é dada por:

$$t = \frac{n_{ad}}{n_m} \cdot 0.354 \quad \text{eq. 2.23}$$

Para determinar a espessura da camada adsorvida existem duas equações empíricas extraídas de isotérmicas de materiais não porosos na ausência de fenómenos de condensação capilar. Estas expressões foram propostas por Halsey e por Harkins-Jura-de Boer e são, respectivamente:

$$t = 3.5 \left[\frac{5}{\ln(P/P_0)} \right]^{1/3} \quad \text{eq. 2.24}$$

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log(P/P_0)} \right]^{1/2} \quad \text{eq. 2.25}$$

Com estas expressões e com as curvas de adsorção podemos obter a representação gráfica de n_{ad} em função de t e a sua análise permite obter informação muito relevante acerca das características da porosidade dos materiais analisados nomeadamente sobre a sua dimensão e, em certos casos, mesmo sobre a sua forma.

2.2.3 Difusão de Luz Dinâmica (DLS)

A técnica de difusão de luz dinâmica consiste basicamente na análise do alargamento espectral da luz difundida por uma amostra produzido pelo efeito Doppler resultante do facto dos difusores presentes se encontrarem em movimento (Santos 86). Esse alargamento ocorre em torno da frequência da luz de excitação incidente na amostra e está relacionado, conseqüentemente, com o movimento browniano das partículas difusoras. A sua análise permite obter informação acerca de outras características dos difusores como o seu tamanho e forma.

O facto do alargamento espectral da luz difundida ser extremamente pequeno, resultando em larguras espectrais da ordem dos kHz impede a utilização de técnicas no domínio da frequência óptica, interferometria convencional (e.g. difractometria ou Fabry-Perot). Em vez disso procede-se a análise temporal através da transformada de Fourier do espectro de intensidades de luz difundida (Lorentziana) obtendo-se, assim, a sua função de correlação temporal, $g^{(2)}(\tau)$ para partículas monodispersas:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} = 1 + \beta e^{-2Dq^2\tau} \quad \text{eq. 2.26}$$

Nesta equação D representa a constante de difusão das partículas, que pode ser obtida através da equação de Stokes-Einstein, eq. 1.12, β é uma constante instrumental quando os difusores são livres ou uma medida do confinamento estrutural quando estes começam a “perder liberdade”, enquanto que q está relacionado com os vectores de onda da radiação incidente e difundida observada, ou seja:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad \text{eq. 2.27}$$

O modulo de q é dado por:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi m}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{eq. 2.28}$$

Neste caso, n corresponde ao índice de refração do meio, λ representa o comprimento de onda da luz incidente e θ corresponde ao ângulo entre os vectores de onda da radiação incidente e da luz difundida observada.

O tempo característico deste decaimento exponencial da correlação entre a intensidade num determinado tempo e nos instantes subsequentes, τ_c , está directamente relacionado com o alargamento espectral registado na luz difundida, Γ :

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_c} \quad \text{eq. 2.29}$$

É necessário salientar que, para que a técnica tenha sensibilidade suficiente, é necessário reduzir a área de observação a apenas uma área de coerência (um grão de *speckle*).

Para podermos efectuar medições através da DLS precisamos de uma fonte coerente de luz, de um fotomultiplicador, um correlador e um computador, como é apresentado no esquema da figura seguinte, para, através da caracterização estatística do tempo de chegada dos fotões ao detector, determinar $g^{(2)}(t)$.

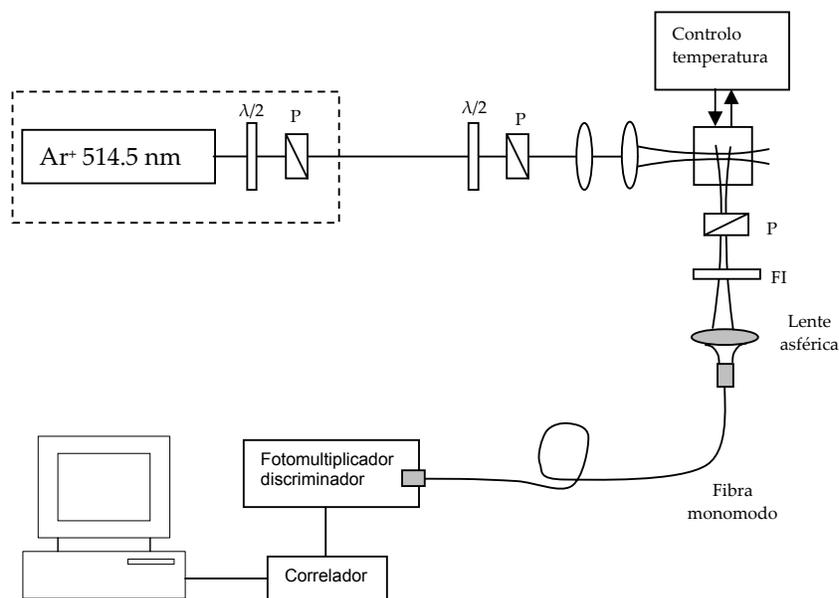


Figura 2.2.1 – Esquema da montagem de DLS do Dep. Física da Universidade do Minho - adaptado de (Pereira 87) – onde $\lambda/2$ são lâminas de meia-onda, P são polarizadores, E é um espelho e FI corresponde a um filtro de interferência.

A partir do conhecimento desta função podemos extrair informação acerca da difusão na amostra e, usando a equação de Stokes-Einstein, eq. 1.12, conhecer o tamanho dos difusores. No nosso caso, o detector utilizado foi o ALV-SIPC-II, que é caracterizado por possuir baixos tempo morto, pulsos posteriores e contagens escuras. No caso do correlador foi utilizado o ALV-5000EPP que possui uma resolução temporal de 125 ns no

modo auto-correlação. O software utilizado na análise dos dados corresponde ao fornecido com o próprio correlador.

2.2.4 Difracção de Raios X

Quando sobre uma superfície de um dado material fazemos incidir radiação electromagnética podem ocorrer fenómenos de absorção, reflexão, e refacção que dependem não só da radiação incidente como também do material irradiado. Se a radiação utilizada para irradiar um dado material apresenta comprimentos de onda da ordem dos 10^{-2} a 10^2 Å, que correspondem à região dos raios X, podem produzir-se fenómenos de difracção dos feixes reflectidos provocados pela existência de distâncias fixas entre planos de átomos que são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Obviamente estes fenómenos só surgirão em materiais que apresentem uma ordem espacial dos seus átomos constante como é o caso dos materiais cristalinos. Materiais amorfos irão reflectir o feixe de raios X em todas as direcções evitando a possibilidade de interferência entre eles.

A condição necessária para existir difracção foi definida por Bragg e pode ser traduzida pela equação seguinte:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{eq. 2.30}$$

Nesta equação n indica a ordem da difracção (tomando valores inteiros maiores que 0), d representa a distância entre os planos dos átomos na rede cristalina, λ e θ correspondem ao comprimento de onda e ao ângulo de incidência da radiação utilizada.

Esta técnica torna-se deste modo extremamente importante na caracterização e identificação de materiais cristalinos. O modo como a luz é refractada depende da rede cristalina e é pouco provável existirem duas redes cristalinas com os mesmos parâmetros de distâncias entre átomos e planos de átomos em todas as direcções.

O equipamento utilizado neste trabalho pertence ao Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho e é um Philips PW 1710 com monocromador de grafite, fendas de difracção automáticas alimentado por uma fonte de cobre de 110 kw, 30 mA.

2.2.5 Microscopia de Força Atómica (AFM)

A microscopia de força atómica, AFM, é uma técnica que surgiu em 1985 tendo sido desenvolvida por Binnig, Quate e Gerber com o objectivo de superar uma limitação básica apresentada pela microscopia de efeito de túnel – a sua limitação a superfícies condutoras ou semi-condutoras. Esta técnica, que permite obter imagens dos materiais com uma resolução que pode atingir as dimensões atómicas, pode ser utilizada praticamente em todo o tipo de superfícies (incluindo polímeros, cerâmicas, vidros e amostras biológicas) e baseia-se na interacção atómica entre uma ponta de prova e os

átomos do material em análise, interação essa de natureza electromagnética e que resulta directamente da repulsão entre as nuvens electrónicas dos dois intervenientes. A leitura do relevo da superfície é feita através da leitura por um detector de posição da deflecção de um feixe laser incidente sobre a haste de suporte da ponta de prova.

A técnica AFM apresenta como principal vantagem em relação à outra técnica mais comum para obtenção de imagens das superfícies dos materiais, a microscopia electrónica de varrimento – TEM, a alta resolução apresentada bem como a possibilidade de trabalhar directamente com qualquer tipo de materiais independentemente da sua conductividade, o que evita a necessidade de recorrer ao revestimento de superfícies não condutoras ou de baixa conductividade com filmes de materiais condutores, que acabam sempre por interferir na superfície em análise. A principal desvantagem em relação à TEM prende-se com o facto de, como se trata de uma técnica de “contacto”, a obtenção dos perfis das superfícies ficam dependentes da uniformidade da superfície em análise, ou seja, quanto mais rugosas forem as superfícies mais difícil será a obtenção de imagens de qualidade através da AFM.

A instrumentação utilizada neste trabalho foi um microscópio Nanoscope III dd da Digital Instruments usando um scanner AS-12 e operando em modo “tapping” com pontas de nitreto de silício, pertencente à Escola de Ciências da Universidade do Minho. No modo “tapping” a ponta de prova descreve oscilações próximo da superfície mas sem a tocar. Por vezes a oscilação estende-se até ao regime repulsivo da interacção com a superfície o que traduz por toques intermitentes na mesma. A vantagem da utilização deste modo prende-se com o aumento da resolução lateral em amostras menos rígidas.

2.2.6 Difusão Raman

A técnica de difusão Raman, ou espectroscopia Raman, consiste na incidência de radiação monocromática num material e na análise do seu espectro de radiação difundida inelasticamente. Neste processo ocorre uma troca de energia entre o fóton e a molécula que se traduz no facto da energia do fóton difundido ser maior ou menor do que a do fóton incidente. Esta diferença é provocada por uma variação da energia de rotação ou de vibração da molécula fornecendo informação acerca dos seus níveis energéticos. A informação fornecida por esta técnica está contida nos quatro parâmetros que caracterizam a radiação difundida (a frequência, o vector onda, o estado da polarização e a intensidade), na sua relação com os parâmetros homólogos da radiação incidente e com as propriedades do material analisado.

Em termos históricos, este efeito foi previsto teoricamente por A. Smekal (88) na década de 1920, tendo sido experimentalmente verificado primeiro por Raman e Krishnan e, quase simultaneamente, por Landsberg e Mandelstam em 1928 (Raman 89, Landsberg

90) tendo nas décadas seguintes conhecido fortes desenvolvimentos em termos experimentais e de instrumentação que a tornaram numa das ferramentas de maior relevância, não só na área primordial do estudo de estruturas químicas, mas na vasta área da química analítica.

O equipamento base necessário à obtenção de espectros de difusão Raman consiste num laser como fonte de luz monocromática, um triplo monocromador como sistema dispersivo e um detector. Actualmente a aquisição é efectuada para um computador onde software específico ajuda na análise dos resultados. Neste trabalho foi usada a montagem do Departamento de Física da Universidade do Minho que consiste num laser de argon Coherent INOVA 90, num triplo monocromador Jobin-Yvon T64000 e um detector PMT TE 104RF003.

Capítulo 3 - Preparação e caracterização da Matriz de Sol-Gel

Neste capítulo é apresentada a matriz de sol-gel de TiO_2 dedicando-se uma parte à explanação do seu processo de preparação bem como da selecção e ajuste dos vários componentes que fazem parte do sistema. Este processo será corroborado pelos resultados obtidos em termos da sua caracterização a vários níveis e servirá como auxiliar de interpretação dos comportamentos fotofísicos observados para as porfirinas e ftalocianinas incorporadas nestas matrizes e que serão expostos no quarto capítulo.

A preparação de blocos de sol-gel de dióxido de titânio apresenta vários problemas experimentais que se irão reflectir nas suas propriedades finais nomeadamente ao nível da sua qualidade óptica bem como da sua estabilidade, quando expostas às condições ambiente de temperatura, pressão e humidade. Estas características dependem não só dos precursores mas de todo um conjunto de condições em que decorre o processo reaccional. Após vários meses de tentativas alterando vários parâmetros reaccionais conseguimos obter um sol-gel final que, a meu ver, obedece aos parâmetros de qualidade exigidos à partida e que reúne as características físicas relevantes para este trabalho.

De facto, pretendia-se que as amostras preparadas pelo método de sol-gel possuíssem elevadas porosidades, com poros de pequena dimensão, que retivessem algum solvente no seu interior de forma a poder incorporar grandes quantidades de sondas fluorescentes sem a ocorrência de processos de agregação em larga escala, tudo isto sem comprometer a qualidade óptica dos materiais resultantes. Simultaneamente, foram seleccionados precursores que nos permitissem obter uma matriz com um comportamento activo em termos de transferência e condução de electrões, mas tentando limitar os prováveis efeitos fotodegradantes.

Devemos, contudo, salientar que a análise do processo de preparação das amostras não se pode considerar como encerrada. A natureza deste trabalho exigiu que se parasse assim que fossem obtidas as condições consideradas razoáveis para se prosseguir com a incorporação dos corantes. É desejável que estudos mais minuciosos sejam realizados visando afinar todo o processo.

Deste modo, o procedimento final utilizado encontra-se esquematizado na figura seguinte sendo posteriormente descrito ao longo deste capítulo.

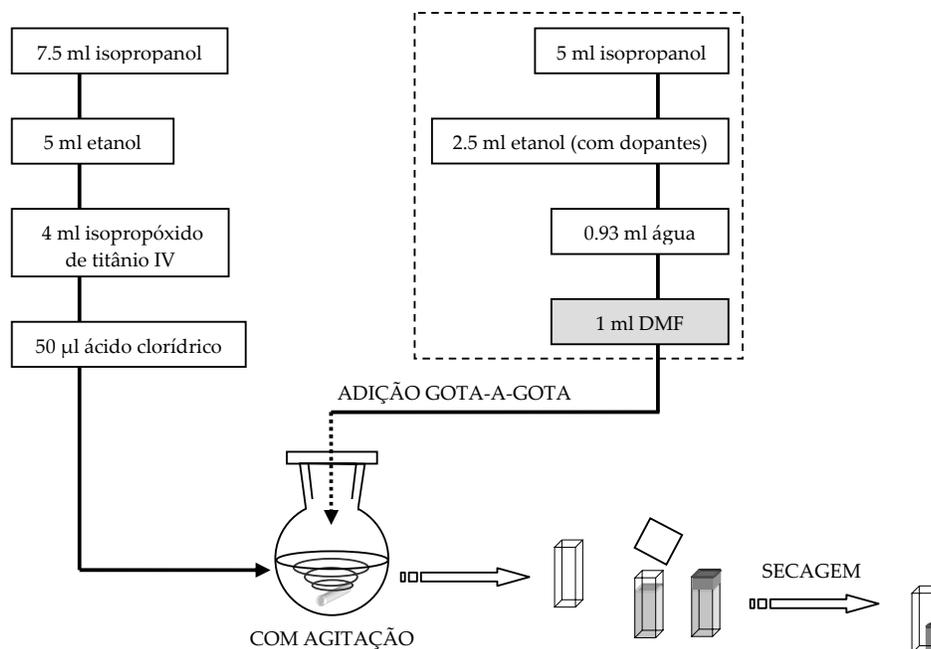


Figura 2.2.1 – Esquema do processo de obtenção das matrizes de sol-gel de TiO_2 .

É de salientar neste trabalho se optou por incorporar os dopantes durante o próprio processo reaccional, ou seja, os dopantes são dissolvidos num dos solventes constituintes da mistura (etanol, isopropanol, DMF) que, por sua vez, são adicionados posteriormente na sua ordem natural no vaso reaccional. Deste modo é garantida uma boa uniformidade na distribuição das moléculas no sol-gel final, contrariamente ao que pode ocorrer nos processos de incorporação durante a secagem.

Neste capítulo também são apresentados os resultados dos estudos de caracterização da matriz de sol-gel obtida. Algumas das técnicas utilizadas facultaram informação directa acerca das suas propriedades, como as medidas de densidade ou a difusão de luz dinâmica, enquanto da incorporação de sondas resulta informação indirecta acerca do meio onde se inserem, a matriz de sol-gel de dióxido de titânio.

3.1 Seleção e Ajuste dos Precursores

A seleção do isopropóxido de titânio (IV) como alcóxido utilizado na preparação das matrizes vítreas de TiO_2 deveu-se fundamentalmente ao facto de este ser o que apresentou uma velocidade de reacção mais lenta permitindo controlar melhor o processo reaccional, principalmente no que concerne à quantidade de ácido necessária para a reacção decorrer sem a ocorrência de precipitação. De facto, outras misturas reaccionais utilizando tetraetóxido de titânio (IV) preparadas nos nossos laboratórios requereram quantidades de ácido substancialmente mais elevadas para estabilizar a reacção ao mesmo tempo que as amostras finais se revelaram menos estáveis à fractura.

A escolha dos restantes solventes presentes no processo reaccional mostrou ser um aspecto de importância muito mais relevante do que poderia ser imaginado numa primeira análise, derivando da observação experimental que uma maior preponderância da componente isopropanol na composição da mistura inicial originava amostras de sol-gel mais opacas enquanto que maiores fracções de etanol originavam amostras estruturalmente menos estáveis. Após várias tentativas foi escolhida uma mistura de isopropanol e etanol numa razão de 5:3, após se verificar que para esta razão se obtinham as melhores condições de transparência e de estabilidade.

Segundo L. Hu (91-92) a presença de isopropanol na mistura faz aumentar a concentração de moléculas de $Ti(OC_3H_7)_4$ de coordenação tetraédrica, na forma monomérica. Quando aumentamos a concentração de etanol verifica-se o contrário, a possibilidade de troca do grupo éster entre o alcóxido e o etanol origina o aparecimento do composto $Ti(OC_2H_5)_4$ cujo átomo de Ti possui uma coordenação pentaédrica. Este tem tendência a formar complexos solvatados o que, em conjunto com o facto de possuir coordenação pentaédrica, contribuiu para um maior impedimento estereoquímico quer na reacção de hidrólise quer na reacção de substituição, o que origina menores constantes de equilíbrio e reacções menos extensas. Estes factos reflectem-se em maiores viscosidades e na formação de particulados de maior dimensão nas amostras com maior concentração de isopropanol contrariamente às amostras com maior concentração de etanol cuja menor extensão reaccional origina estruturas de crescimento de tipo colunar.

Porém o aumento da concentração em solução do isopropanol leva a uma maior probabilidade de precipitação do hidróxido formado durante a hidrólise. Este facto parece estar relacionado com a baixa solubilidade deste hidróxido em isopropanol ou/e com o demasiado rápido crescimento dos particulados de TiO_2 que levam à precipitação do sol.

3.2 Análise do Processo de Gelificação

Foram efectuadas algumas medidas usando a técnica de difusão de luz dinâmica (DLS) com o objectivo de melhor compreender a evolução estrutural do sol-gel durante a primeira fase do processo que culmina no ponto de gelificação. Vários estudos efectuados por diversos autores ao longo dos últimos anos mostraram as potencialidades da técnica de DLS e semelhantes (difusão de luz estática e difusão segundo pequenos ângulos de raios X) na caracterização de amostras de sol-gel nomeadamente das alterações estruturais decorrentes da transição de uma solução coloidal para um gel sólido (20-21, 93-102).

As medidas de difusão de luz obtidas foram realizadas no âmbito de experiências de teste do sistema de difusão dinâmica de luz construído no Departamento de Física da Universidade do Minho efectuadas pelo Licenciado António José Pereira sendo incluídas na sua dissertação para obtenção de grau de Mestre (Pereira 87) e a quem desde já

agradecemos a sua entusiástica colaboração. A nossa atenção foi centrada na evolução do processo reaccional até se atingir a gelificação analisando a variação do comportamento da luz difundida. Deste modo, as amostras analisadas foram preparadas de acordo com o procedimento anteriormente referido tendo os dados de difusão de luz sido obtidos imediatamente após a adição de todos os componentes da mistura reaccional até algum tempo após a gelificação ocorrer. Apenas foram analisadas amostras preparadas com DMF dado que o processo reaccional até à gelificação no caso das amostras sem DMF ocorre demasiado rapidamente, o que inviabiliza o seu acompanhamento por esta técnica. A diminuição da sua velocidade só seria possível alterando as proporções da mistura reaccional o que alteraria completamente o processo e as características estruturais dos materiais resultantes, o que não teria qualquer interesse.

As medições foram efectuadas a uma temperatura média de 20°C sobre uma janela de 200 μm de diâmetro durante 60 s (para que o processo seja aproximadamente estacionário) com uma taxa de contagens da ordem dos 200 kHz. Na figura seguinte podem ser observadas as variações da função de auto-correlação de intensidade difundida, $g^{(2)}(\tau)$, durante a preparação de uma amostra de sol-gel.

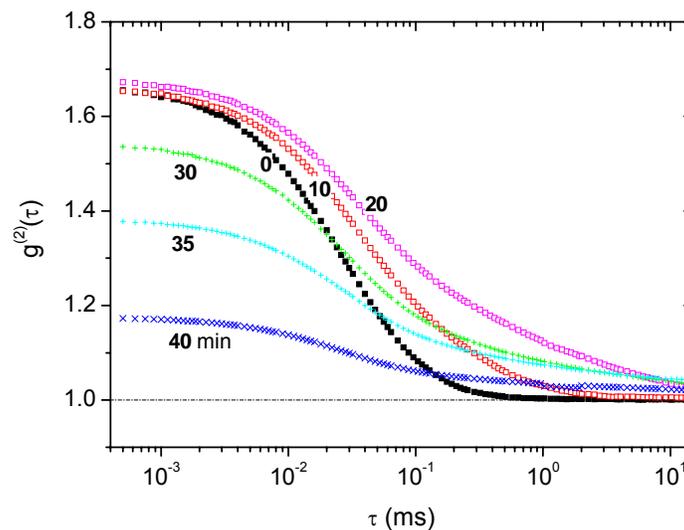


Figura 3.2.1 - Variação da função de auto-correlação da intensidade difundida por uma amostra de sol-gel ao longo do tempo de reacção.

Da análise das curvas de decaimento podemos observar que os tempos característicos, τ_c , de decaimento registam um aumento até cerca dos 20' após o início das medições (Figura 3.2.3), que corresponde, de um modo amplo, ao início da gelificação, verificando-se de seguida uma diminuição do contraste das flutuações de intensidade, dado pelo factor de coerência β da função de correlação ($\beta = g^{(2)}(0) - 1$), que é

acompanhada por um aumento mais acentuado da taxa de contagem de fótons, como pode ser observado na figura seguinte.

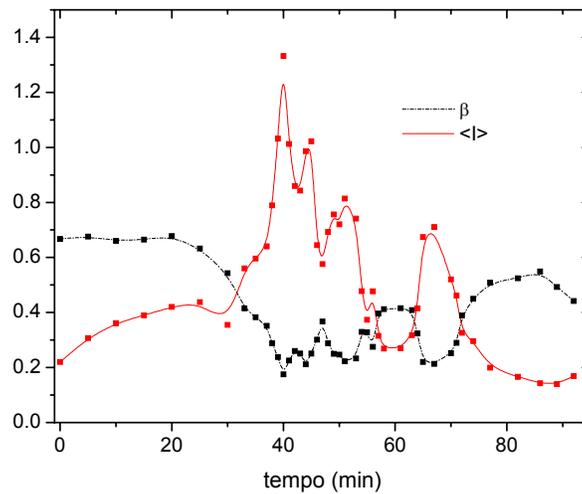


Figura 3.2.2 - Variação do factor de coerência, β , e da taxa de contagens de fótons, $\langle I \rangle$, ao longo do processo.

Estas variações podem ser explicadas pelas alterações estruturais que o sol-gel sofre nesta fase. De facto, inicialmente a amostra equivale a uma solução na qual se formam núcleos de reacção de precursores da polimerização. Estes núcleos, devido à sua reduzida dimensão, comportam-se como sendo essencialmente independentes o que se traduz num sinal difundido bastante modulado, $\beta \sim 0.67$. Ou seja, devido à sua grande mobilidade as configurações de difusores evoluem rapidamente provocando alterações fortes nas condições de interferência e, daí, valores de β elevados. À medida que o tempo vai decorrendo estes núcleos crescem tornando-se mais lentos, observando-se um alargamento das curvas de decaimento que indicia maiores valores de τ_c .

A partir dos 25-30 minutos dá-se uma forte diminuição de β que pode resultar da conjugação de vários factores, que não são totalmente independentes entre si: um aumento da componente estática correspondente à luz difundida por estruturas quasi-estáticas; um maior confinamento dos movimentos dos difusores; e um aumento da dimensão das partículas/aumento da viscosidade do meio. Embora o efeito provocado por alguns destes factores possa ser considerado equivalente, dado que a componente estática poderia ser considerada no limite como resultante de um sistema de partículas infinitamente lentas (quer por acção de um aumento de viscosidade quer por um aumento do tamanho das partículas), em termos do comportamento da sua difusão estes sistemas apresentam diferenças muito significativas. Assim, um aumento da viscosidade/tamanho implica que os movimentos das partículas são mais lentos mas continuam a ser livres o que se traduz por factores de coerência e tempos característicos elevados. Porém, o que se

observa é a manutenção dos valores elevados de τ_c , correspondente a movimentos lentos, e uma diminuição de β correspondente a menores flutuações de intensidade devido à perda de liberdade de difusores que no caso limite tomam a forma de uma contribuição estática.

Em termos experimentais, o efeito provocado no movimento de partículas livres pelo aumento da viscosidade do meio é equivalente ao produzido pelo aumento do tamanho das mesmas partículas (o seu coeficiente de difusão é estabelecido pela equação de Stokes-Einstein, eq. 1.12). Para melhor distinguir o efeito destas duas variáveis foram efectuadas algumas experiências complementares de anisotropia de fluorescência no estado estacionário usando soluções precursoras dopadas com rodamina 6G que não revelaram qualquer alteração da viscosidade sentida por esta sonda no ponto de gelificação. Este facto, que contraria a observação experimental do comportamento solução (onde se verifica um aumento dramático da sua viscosidade neste ponto) pode ser interpretado em termos da existência de uma viscosidade local correspondente à sentida pela R6G que se encontra dissolvida num meio constituído pelos dois álcoois, e uma viscosidade global correspondente à soma das contribuições deste meio alcoólico com o meio polimérico. Esta última irá certamente aumentar à medida que os núcleos aumentam de tamanho e se estabelecem mais interligações poliméricas enquanto que a primeira se mantém constante ao longo do tempo. Neste caso, os tempos de correlação elevados observados desde os 20-30 minutos até ao ponto de gelificação deverão ser resultado de partículas de grandes dimensões ainda não ligadas à rede polimérica mas cujos movimentos se encontram confinados pela mesma, o que se traduz numa diminuição do factor de coerência, β .

A evolução das dimensões estimadas obtidas para estes centros de crescimento do gel mostra que estes aumentam desde dimensões da ordem dos nanómetros até cerca dos 10 nm, Figura 3.2.3. Estes valores estão de acordo com resultados publicados por outros autores (Birch 103).

Por outro lado, o aumento da intensidade observado não pode ser explicado apenas pelo aumento do tamanho das partículas (ou pelo aumento da viscosidade), traduzindo antes o incremento da componente estática resultante da fracção crescente de difusores a integrar a estrutura polimérica. Este incremento também contribuirá para a diminuição do factor de coerência da função de auto-correlação ($\beta \rightarrow 0$) mas por si só não pode explicar os valores de τ_c .

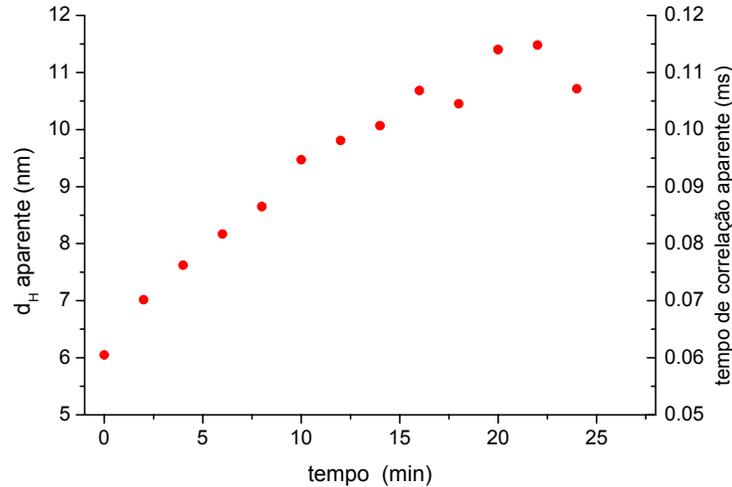


Figura 3.2.3 - Estimativa da ordem de grandeza da dimensão dos difusores.

Após o ponto de gelificação, t_g , ocorre uma inversão brusca do sentido de evolução do factor de coerência bem como da intensidade integrada de luz difundida. Esta inversão pode ser explicada por dois factores concorrentes entre si. O primeiro prende-se com o facto de a estrutura polimérica que se estabelece ocupar todo o recipiente a partir do ponto de gelificação o que acarreta que qualquer zona observada possui difusores cujos movimentos se encontram limitados por essa mesma estrutura. Esta limitação implica que as alterações na configuração dos difusores sejam também elas limitadas deixando, portanto, de poder contribuir fortemente para a modulação de intensidade (β diminui). Ou seja, encontramos-nos no limite de aplicabilidade do método que requer movimentos brownianos dos difusores. O segundo factor deriva do facto de a própria estrutura também ser difusora. Porém, como esta se encontra quase totalmente limitada nos seus movimentos (estrutura quasi-estática) a luz difundida não apresenta qualquer correlação temporal contribuindo apenas com uma componente constante que se sobrepõe à componente dinâmica.

A análise da evolução ao longo do tempo da função de correlação normalizada para a unidade, $(g^{(2)}(\tau) - 1)/\beta$, Figura 3.2.4, permite observar um comportamento peculiar do sistema perto do ponto de gelificação, t_g , que se traduz por uma linearidade desta função, numa escala $\log\text{-}\log$.

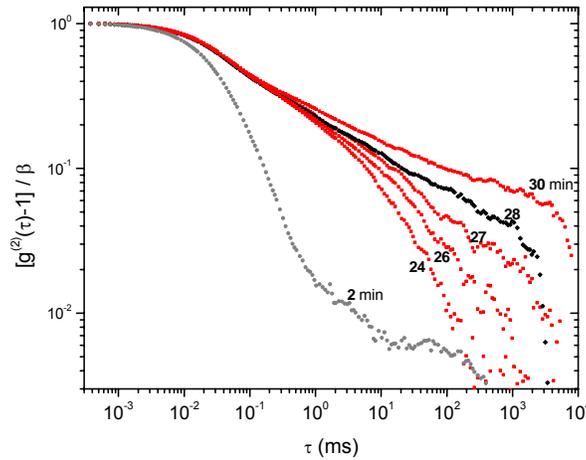


Figura 3.2.4 - Factor de estrutura dinâmico.

Uma explicação para este comportamento foi apresentada por Wilcoxon (93) que sugere que esta linearidade ao longo de quase 5 décadas da escala de tempo ($\tau \approx 10^{-2} - 10^3$ ms) significa que a função de correlação não tem um tempo característico de decaimento. Este facto aponta para um comportamento do tipo fractal, que não possui dimensões de correlação características, e cuja dimensionalidade no eixo temporal das foto-deteccções, d_f , pode ser extraída dos resultados. No nosso caso o valor extraído foi $d_f = 0.734 \pm 0.001$ e corresponde à curva de potência aproximada:

$$g^{(2)}(\tau) - 1 \propto \tau^{-0.27} \quad \text{eq. 3.1}$$

$$d_f = 1 - 0.27 = 0.73 \quad \text{eq. 3.2}$$

No trabalho apresentado por Wilcoxon é de salientar que, embora o sol-gel preparado fosse de dióxido de silício, o valor obtido foi idêntico, $d_f = 0.73 \pm 0.03$. Mas mais importante do que este comportamento da função de correlação é o facto da dimensionalidade ser fraccionária o que implica que a estrutura espacial do sol-gel tem também, nesse instante, uma geometria fractal (Geissler 104).

Como pode ser observado na Figura 3.2.2, após a gelificação observa-se uma forte correlação entre as flutuações de $\langle I \rangle$ e de β . Este fenómeno foi referido por outros autores como resultando aparentemente de não homogeneidades estruturais (Norisuye 105). Contudo uma explicação mais consistente e, por isso, mais plausível para este comportamento parece-nos ser a apresentada no trabalho de Pereira (87) que sugere que este se deve ao facto de à medida que os difusores aumentam de dimensão (com o crescimento dos aglomerados de sol-gel) tornando-se comparáveis à mínima porção espacial que é possível resolver, q^{-1} , a interferência intra-difusores deixar de ser desprezável, sendo de realçar que, pelo facto destes pertencerem a uma estrutura, esta é

uma contribuição estática. Como o crescimento dos aglomerados não cessa no ponto de gelificação, a amplitude dinâmica registada a partir desse ponto evoluiria de acordo com as oscilações das interferências construtivas e destrutivas intra-difusores resultantes da passagem das suas dimensões características por diferentes múltiplos de q^{-1} , sendo na geometria utilizada $q^{-1} \approx \lambda/10$.

É interessante constatar que mesmo algumas experiências falhadas revelaram informações úteis sobre o processo, nomeadamente quanto à necessidade de adicionar gota a gota a solução contendo a água. Na realidade, numa experiência em que, por lapso, a adição se processou bruscamente, embora a olho nu a solução resultante se apresentasse límpida, a análise através da técnica de difusão de luz dinâmica revelou a presença desde o início de partículas com dimensões muito mais elevadas do que nas amostras preparadas lentamente, ou seja, partículas com dimensões da ordem das centenas de nanómetros, o que se traduziu no final por um sol-gel com propriedades ópticas não desejáveis. Na realidade, estas partículas correspondem a núcleos de precipitação do gel. O controlo do seu aparecimento, através de um cuidadoso processo de preparação da mistura reaccional, é de importância vital para a qualidade estrutural das amostras finais de sol-gel.

A composição da mistura foi justificada, como disse, por meses de experiências que levaram a que as razões entre a concentração do alcóxido, dos solventes e do ácido, bem como a razão entre a concentração do alcóxido e da água, seleccionadas foram aquelas que permitiram a obtenção dos geles sem aparecimento de precipitação do TiO_2 ou $Ti[OH]_4$.

Deste modo, foi utilizada uma razão entre a concentração de alcóxido e da água de 1/4 que foi estabelecido de forma a garantir que a reacção de hidrólise se daria com um máximo de extensão possível. Por outro lado, a razão entre a concentração do ácido e do alcóxido (grau de inibição ou de protonação, m) foi fixada em ~ 0.05 . Este valor foi atingido após experimentação onde foi principalmente considerada a ausência de turvação da solução reaccional, motivada pela ocorrência de precipitação derivada de uma concentração de ácido insuficiente, e um tempo de reacção antes da gelificação compatível com as necessidades de manipulação da mesma solução nomeadamente no que se refere à transposição para outros suportes físicos (cuvetes ou lamelas de vidro). De facto, uma concentração elevada de ácido não era só de evitar devido à obtenção de um gel final mais adverso para a maioria dos corantes cuja incorporação era pretendida, como também originava tempos de reacção extremamente curtos que levavam à obtenção do gel sólido dentro do vaso reaccional antes mesmo da total adição dos vários constituintes. A única variável capaz de controlar de um modo limitado este tempo permitindo a sua ligeira extensão era a quantidade total de álcool. Um aumento da quantidade de álcool presente

permitia aumentar o tempo de gelificação de forma limitada o que, contudo, se revelou fundamental para a produção de filmes.

O único aditivo para controlo da secagem, DCCA, utilizado neste trabalho foi a N,N'-dimetilformamida (DMF). A sua adição garantiu geles mais estáveis durante a preparação além de funcionar como agente anti-fracturas no sol-gel final o que permitiu reduzir significativamente o tempo de preparação das amostras e garantiu a obtenção final de blocos de dimensão ligeiramente superior, com menos fracturas e mais resistentes à exposição ao ambiente.

De facto, estudos realizados acerca do efeito deste solvente na obtenção de blocos de sol-gel livres de fracturas mostraram que este é responsável pela baixa tensão superficial da fase líquida, que é expelida pela matriz, além de favorecer o desenvolvimento de estruturas com poros de dimensões mais elevadas (Adachi 28).

Foram obtidos espectros Raman de uma amostra com DMF e outra sem DMF, ambas em fases avançadas da secagem, com vista a uma melhor compreensão do efeito deste solvente nas características estruturais do sol-gel final. As experiências foram realizadas com o equipamento na seguinte configuração: usando para excitação a linha dos 488 nm do laser de argon com baixas potências na amostra, entre 2 e 50 mW, foram adquiridos espectros entre 100 e 3000 cm^{-1} usando tempos de aquisição entre 2 e 10 s através de um microscópio OLYMPUS com uma objectiva MSPLAN X100.

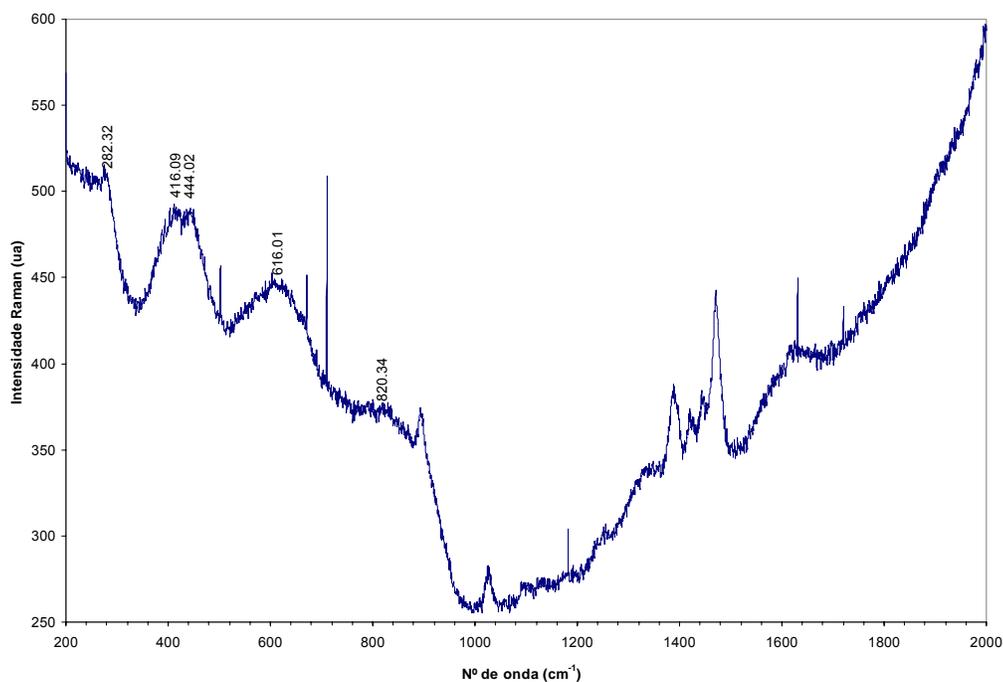


Figura 3.2.5 – Espectro Raman de uma amostra de sol-gel de TiO_2 com DMF.

Os dois espectros obtidos são apresentados na Figura 3.2.5 e na Figura 3.2.6, podendo salientar da análise dos resultados obtidos que a amostra com DMF apresenta uma predominância de estrutura do tipo rutilo contrariamente ao que ocorre com a amostra sem DMF cuja estrutura apresentada é do tipo anatase.

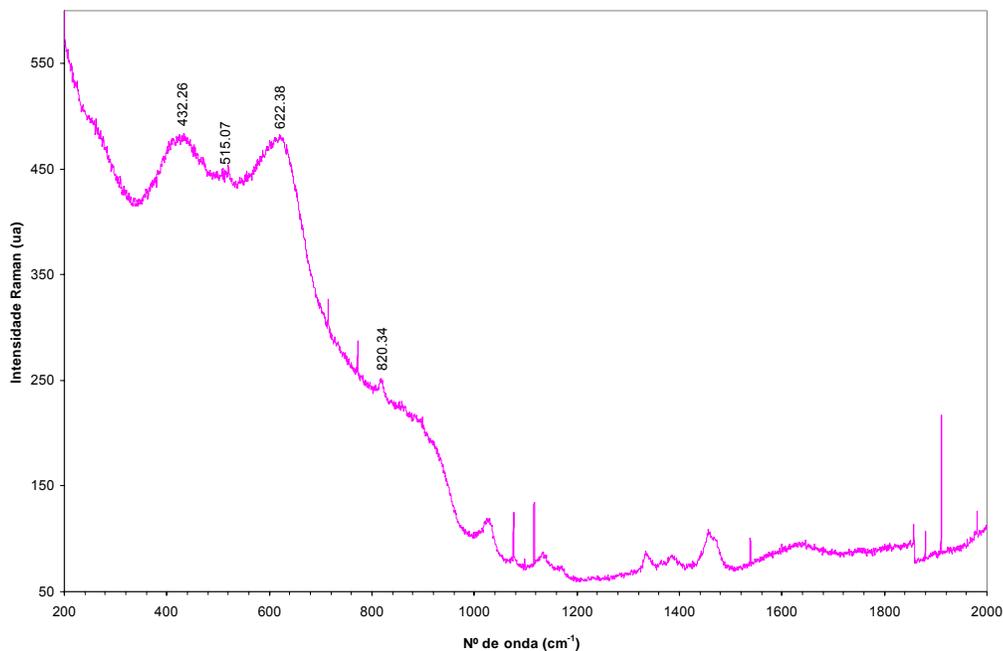


Figura 3.2.6 – Espectro Raman de uma amostra de sol-gel de TiO_2 sem DMF.

Outro dado que parece realçar desta análise resulta do facto de a amostra com DMF apresentar claramente a presença de ligações do tipo Ti-N e Ti-N_x. Na tabela seguinte são apresentados os valores dos números de onda para algumas das bandas correspondentes às estruturas referidas.

Tabela 3.1 – Algumas das estruturas (106-108) detectadas nas amostras por espectroscopia Raman.

Sol-gel com DMF		Sol-gel sem DMF	
Nº de onda (cm^{-1})	estrutura	Nº de onda (cm^{-1})	estrutura
278	Ti-N	432	TiO_2 (rútilo)
416	Ti-N	515	TiO_2 (anatase)
444	TiO_2 (rútilo)	622	TiO_2 (anatase)
616	TiO_2 (rútilo)	820	TiO_2 (anatase)
820	TiO_2 (anatase)		

3.3 *Processo de secagem*

A secagem é um dos passos mais críticos no processo de obtenção de blocos de sol-gel. Como foi anteriormente referido, durante a secagem desenvolvem-se tensões e pressões enormes sobre a estrutura do gel que podem levar à formação de fracturas que no final se podem traduzir na total desagregação da matriz. Deste modo, a expulsão dos solventes do interior do gel deve ser feita de um modo controlado de forma a manter o equilíbrio entre a tensão da fase líquida e a pressão resultante da contracção do gel.

O estabelecimento do processo de controlo da secagem foi efectuado de forma puramente empírica e, no nosso caso, traduziu-se na colocação da solução após a adição de todos os constituintes em cuvets descartáveis sendo estas cobertas e vedadas com parafilme. Aí o sol-gel irá gelificar e duas semanas depois a selagem é retirada sendo extraído todo o solvente que entretanto foi expelido pelo gel. Quanto mais tempo durar esta fase maior será a quantidade de solvente expelido. É efectuada uma nova cobertura da amostra com folha de alumínio para que a expulsão/evaporação dos solventes se continue a processar a uma taxa reduzida. Este passo irá decorrer durante pelo menos um mês até o volume da amostra se reduzir para aproximadamente 1/10 do volume inicial. Antes de ser retirada da cuvete convém ainda que a amostra seja destapada durante um ou mais dias de forma a atingir-se um melhor equilíbrio entre as pressões do gel e a pressão exterior.

Na fase em que o solvente em excesso é retirado, é possível alterar ligeiramente a composição do meio interior do sol-gel através da adição de outros solventes, podendo inclusive proceder-se à lavagem do gel com soluções tampão com o objectivo de alterar o pH no seu interior. Obviamente também podem ser introduzidas nesta fase e deste modo novas espécies dopantes que, por difusão através da rede de poros irão penetrar no interior do gel formado.

Como ficou claro desta exposição, no caso do sol-gel de TiO_2 , e contrariamente ao verificado em processos de preparação de sol-gel de SiO_2 , não se recorreu em nenhum passo à aceleração da secagem usando estufas. De facto todas as nossas tentativas para acelerar este processo recorrendo a um aumento controlado da temperatura de secagem resultaram na completa desagregação das estruturas. Este facto poderá estar relacionado com a ocorrência de poros de menores dimensões no caso das matrizes de TiO_2 ou de dimensões menos homogéneas, conforme foi explicado no primeiro capítulo.

Medidas de densidade foram obtidas indirectamente através da medição da evolução da massa das amostras e da sua dimensão ao longo do tempo. Como foi referido anteriormente, o processo de preparação das amostras de sol-gel que foi seguido incluía uma primeira fase em que a amostra era conservada numa célula selada com parafilme durante uma semana, após a qual se rompia o selo passando a secar exposta ao ar livre e à

temperatura ambiente. Deste modo, as medidas de densidade ficam limitadas à possibilidade de remover o bloco de sol-gel da célula sem que isso represente um risco estrutural para a amostra afim de proceder à medição das suas dimensões físicas. Infelizmente, verificamos experimentalmente que tal só é possível nos estágios mais avançados da sua secagem, ou seja, quando a variação da sua densidade é praticamente nula. Deste modo, só é possível apresentarmos um valor médio das densidades obtidas nas amostras secas que foi $d \approx 1.8 \text{ g/cm}^3$.

Se considerarmos a densidade do TiO_2 semelhante à do SiO_2 para amostras não porosas, este valor de densidade da matriz de dióxido de titânio é substancialmente mais elevado do que o obtido para as amostras de sol-gel de dióxido de silício, que era inferior a 1 g/cm^3 , o que indicia uma maior porosidade desta última matriz em relação à de dióxido de titânio. Na realidade, verifica-se experimentalmente que as dimensões das amostras “secas” de SiO_2 são significativamente maiores do que as das amostras de TiO_2 , isto para concentrações iniciais próximas de alcóxido.

O valor obtido para a densidade está de acordo com valores reportados por outros autores para amostras de sol-gel de TiO_2 em que os solventes retidos não foram extraídos por processos mais drásticos (em termos de temperatura e/ou pressão). De facto, medidas de termogravimetria realizadas apontam para uma percentagem de solvente que ronda os 23-37% em massa no sol-gel considerado seco para amostras sem DMF e com DMF, respectivamente. Nas figuras seguintes são mostrados esses resultados quando as amostras foram sujeitas a temperaturas até cerca de 800°C .

Para a análise das matrizes de sol-gel de TiO_2 duas amostras secas produzidas com e sem DMF secas foram reduzidas a pó sendo posteriormente transferidas para uma cadinho aberto de platina. As medições foram efectuadas sob uma atmosfera de argon com uma taxa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$.

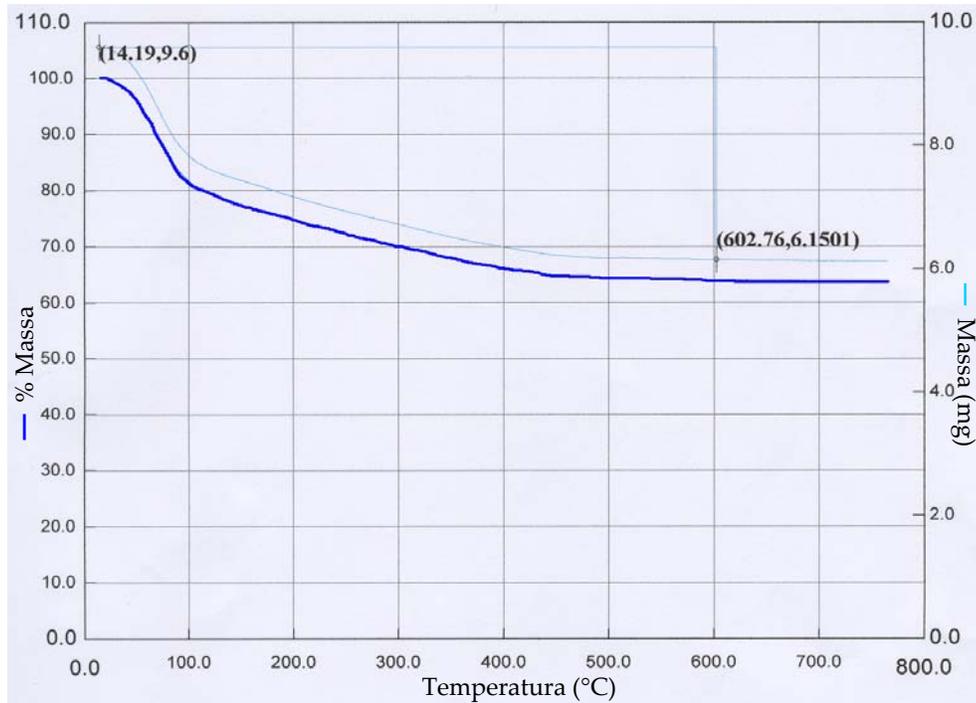


Figura 3.3.1 – TGA da amostra de sol-gel de TiO_2 com DMF.

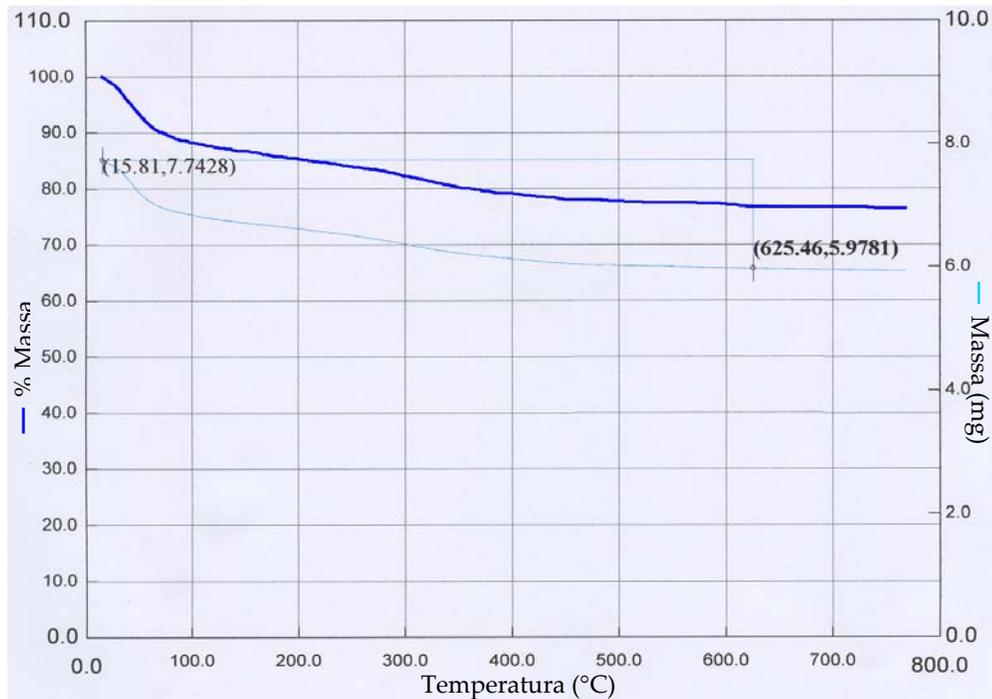


Figura 3.3.2 – TGA da amostra de sol-gel de TiO_2 sem DMF.

Da análise deste gráfico podemos deduzir que ambas as amostras de sol-gel possuem aprisionada nos seus poros uma mistura de solventes que será maioritariamente composta pelos componentes alcoólicos, etanol e isopropanol, além de uma pequena fracção de água e DMF na amostra onde foi utilizado. É, aliás, nesta amostra que se regista

a maior quantidade de solventes retidos, 35.9% da massa da amostra é composta por solventes retidos no seu interior. Quanto à forma das curvas de remoção destes solventes, as diferenças entre as duas matrizes não são tão pronunciadas como seria de esperar. De facto, embora o mais elevado ponto de ebulição do DMF, $T_{eb} = 153^{\circ}\text{C}$, devesse ser mais visível nestas curvas, este comportamento pode ser atenuado pelo facto dos solventes presentes se encontrarem misturados e confinados nos poros da matriz o que leva a variações nos seus pontos de ebulição e esse facto torna difícil a sua identificação no processo de remoção. Por outro lado, a possibilidade de alguns desses solventes formarem ligações com a matriz, nomeadamente a água e o DMF, origina um arrastamento dessas curvas para temperaturas mais elevadas o que se traduz na existência de moléculas desses solventes que só abandonam a matriz a temperaturas muito superiores aos seus pontos de ebulição.

O valor da percentagem de solventes retidos na matriz para a amostra sem DMF, 22.8%, está de acordo com o calculado através da teoria de meio efectivo e da análise de espectros de NIR apresentado por Hungerford (109) que foi de 23%.

Estes solventes encontram-se retidos nas matrizes com e sem DMF de forma distinta devido às diferentes porosidades apresentadas por estes materiais tendo estas sido caracterizadas recorrendo a isotérmicas BET. As isotérmicas obtidas através desta técnica para duas amostras, uma com e outra sem DMF são apresentadas nas figuras seguintes:

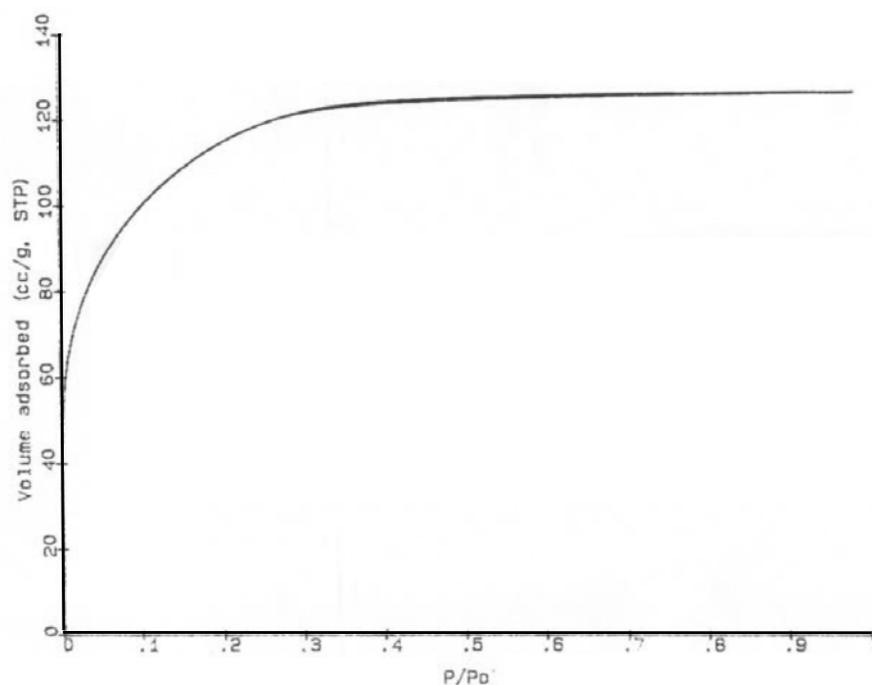


Figura 3.3.3 – Gráfico da isotérmica de adsorção/desadsorção obtido para uma amostra de sol-gel de TiO_2 com DMF.

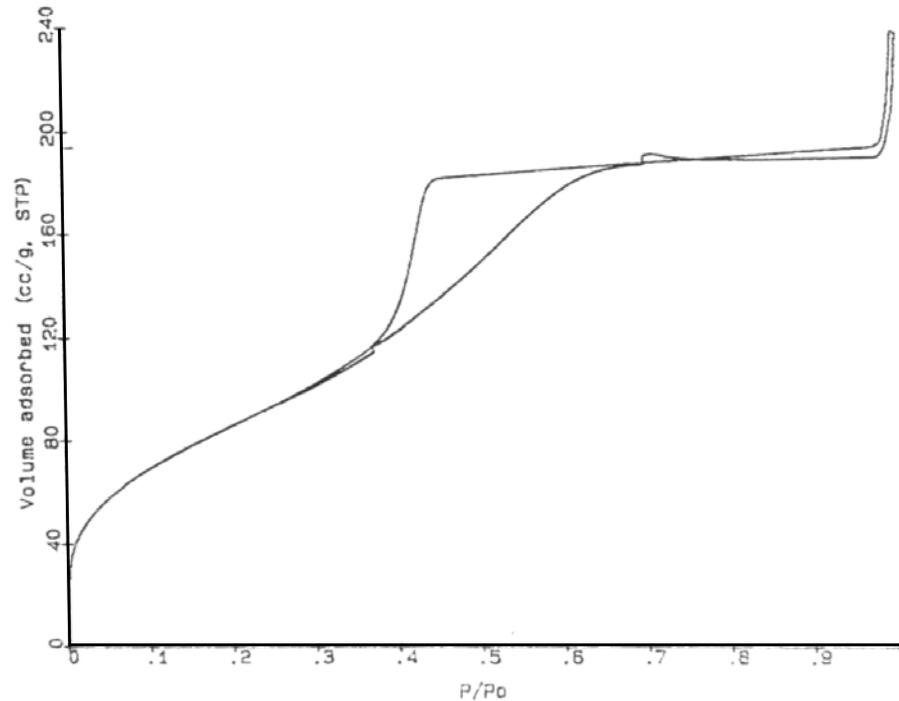


Figura 3.3.4 – Gráfico da isotérmica de adsorção/desadsorção obtido para uma amostra de sol-gel de TiO_2 sem DMF.

Da análise dos gráficos anteriores podemos concluir que a curva apresentada pela amostra com DMF é do tipo I correspondente a materiais adsorventes microporosos, ou seja, cuja dimensão dos poros é inferior a 2 nm. De facto, a análise dos dados usando o método t revela que o sol-gel com DMF apresenta um volume de microporos de $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$, uma área específica externa de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto que a área BET é de $416 \text{ m}^2/\text{g}$.

No caso da amostra sem DMF, podemos observar neste gráfico que a isotérmica corresponde a um sólido mesoporoso, ou seja, com dimensão média dos poros entre 30 - 40 nm e com uma área BET de $80.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Por outro lado, a tipologia da curva de histerese indica que estamos na presença de poros do tipo “ink-bottle” ou com constrições, que apresentam dimensões médias estimadas de 3.3 nm.

Estes resultados foram comparados com algumas imagens AFM das superfícies superiores de duas amostras de sol-gel, uma com DMF e outra sem DMF. As imagens das superfícies mostram que a amostra com DMF apresenta-se mais regular do que a amostra sem DMF reflectindo estruturas de crescimento do gel ligeiramente diferentes.

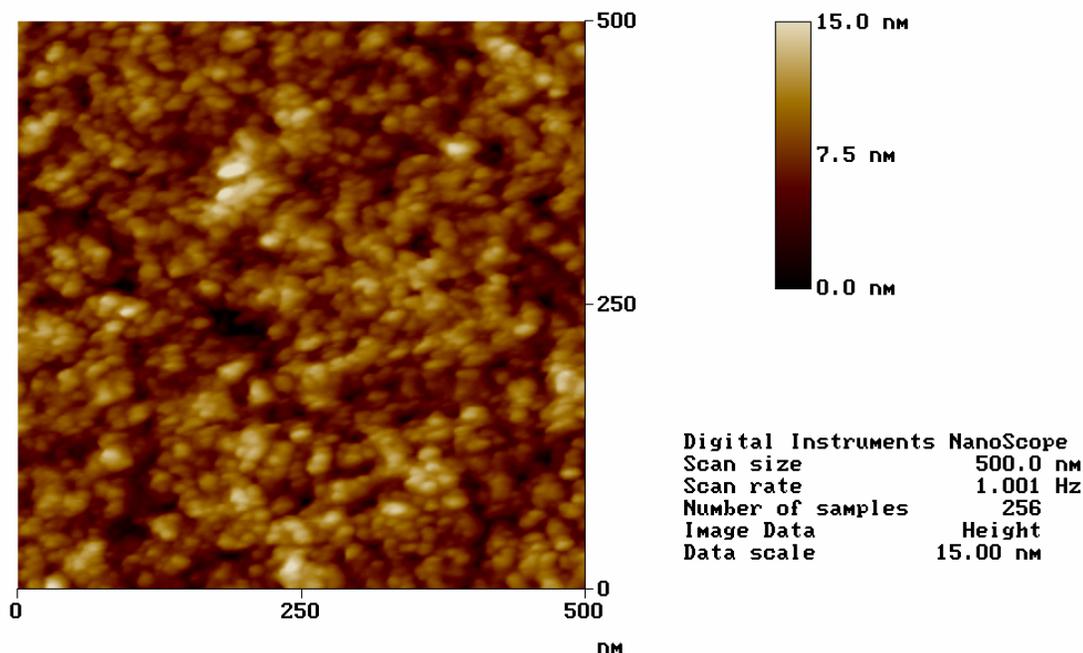


Figura 3.3.5 – Imagem AFM da superfície do sol-gel com DMF.

Embora ambas revelam que o crescimento do gel parece ser do tipo globular, no caso da amostra com DMF o facto dos nódulos individuais possuírem dimensões menores (da ordem dos 6.5-7 nm) relativamente à amostra sem DMF (que apresenta nódulos da ordem de 7.5-8 nm) e apresentarem fronteiras poucos definidas com uma estrutura menos ramificada, dando-lhe um aspecto mais “polimérico”. Neste caso os poros observados aparentam ser resultantes apenas dos espaços entre as ramificações.

No caso da amostra sem DMF os poros aparentam ser o resultado do empacotamento dos nódulos originados a partir dos centros de crescimento do gel, Figura 3.3.6. Neste caso os nódulos apresentam-se bastante mais definidos quer em termos de dimensões quer em termos de fronteiras o que poderá revelar uma fraca interação entre os vários centros de crescimento do sol-gel e que resultará no fim numa estrutura mais frágil do que a obtida nas amostras com DMF.

Embora o valor das dimensões dos nódulos aparente estar em desacordo com o apresentado através da técnica de DLS é preciso salientar que o valor de 10 nm apresentado por essa técnica ser resultante de uma reacção em que as quantidades dos componentes foram ligeiramente alteradas, nomeadamente através do aumento da quantidade de álcool, necessárias de forma a aumentar o tempo de gelificação. Esta alteração deverá resultar em menores concentrações de nódulos que poderão crescer durante mais tempo antes de ocorrer a gelificação.

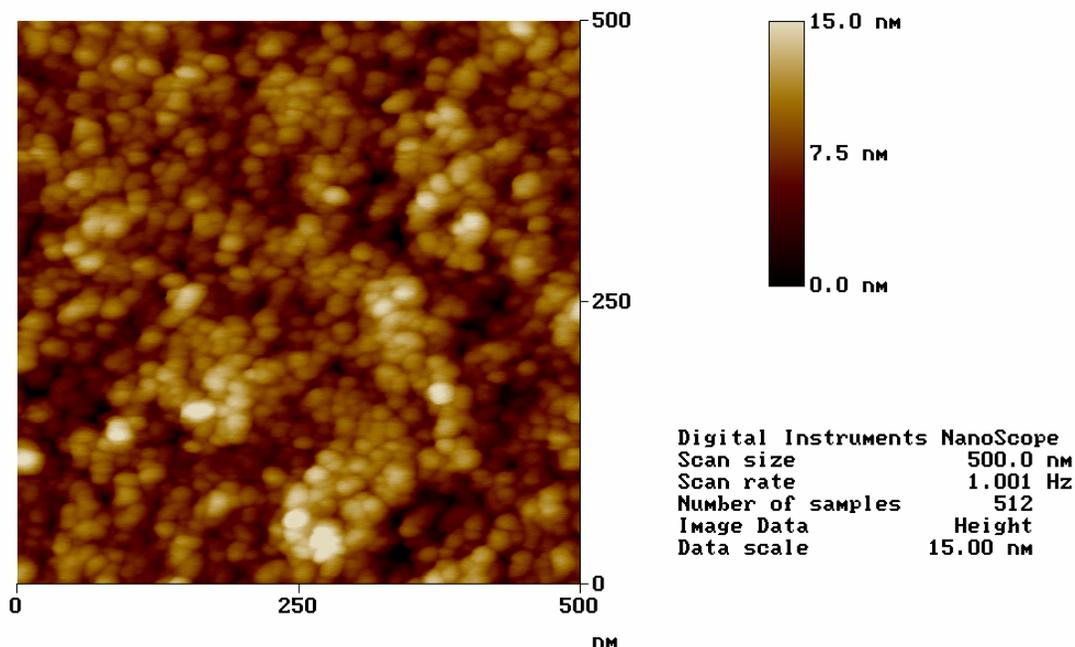


Figura 3.3.6 – Imagem AFM da superfície do sol-gel sem DMF.

Ao nível das dimensões dos poros das amostras, podemos verificar que ambas evidenciam a presença de porosidades de diâmetros não homogêneos, com dois tipos de poros, sendo uns resultantes do empacotamento dos nódulos e com uma dimensão média da ordem de 1-2 nanómetros (observáveis em ambas as amostras), enquanto que outros derivam quer dos espaços não preenchidos pela estrutura polimérica, no caso da amostra com DMF, quer dos espaços resultantes da formação de agregados de nódulos cujo colapso não resulta numa estrutura perfeitamente empacotada, no caso da amostra sem DMF. Estes poros possuem dimensões bastante maiores, a rondar as dezenas de nanómetros. A análise das imagens também parece indicar uma maior homogeneidade na dimensão dos poros na amostra com DMF bem como uma menor densidade e dimensão média dos mesmos.

Estes poros, conjuntamente com os de menor dimensão distribuídos por todo o sol-gel, são responsáveis pela grande quantidade de solvente retido no interior das amostras e que, mesmo após longos períodos de secagem continua presente nos espectros de absorção na zona do infravermelho próximo, Figura 3.3.7.

A presença de solventes retidos no interior da matriz vai-se reflectir quer no processo de encolhimento sofrido pelo gel acompanhado da expulsão do solvente ao longo da secagem quer no comportamento espectroscópico dos corantes incorporados, como veremos em capítulos posteriores.

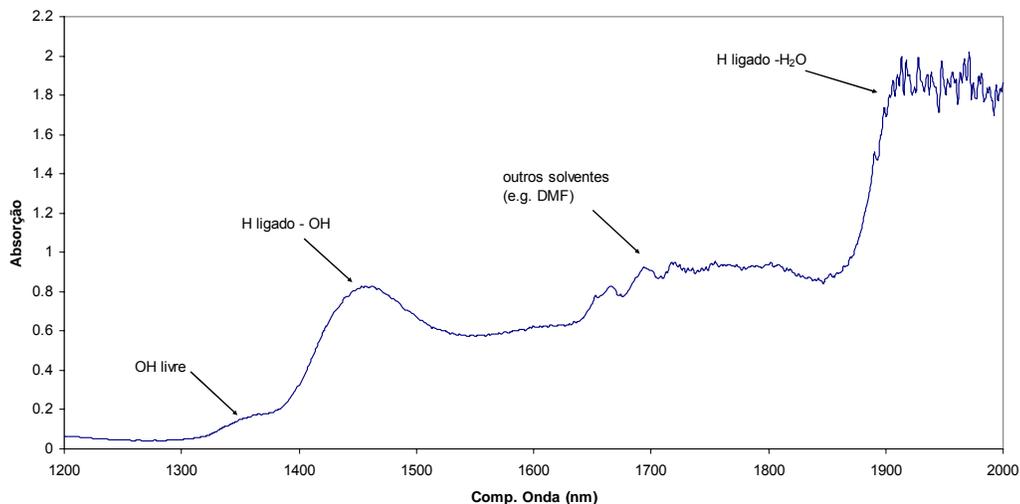


Figura 3.3.7 – Espectro de absorção na zona do infravermelho próximo do sol-gel de TiO_2 com DMF.

Esta relação com o comportamento espectroscópico dos corantes deriva fundamentalmente das propriedades da matriz em termos de constante dielétrica do meio bem como do seu pH. Com vista a um melhor conhecimento da evolução destas características do sol-gel foram incorporadas algumas sondas na matriz tendo sido monitorizado o seu comportamento espectroscópico ao longo do processo de secagem.

A utilização das sondas solvatocrómicas Prodan (solúvel em água) e Vermelho de Nilo (hidrofóbica) na monitorização das constantes dielétricas de meios complexos microheterogéneos (Krishna 110, Hungerford 111, Karukstis 112, Flora 113) bem como a utilização da Fluoresceína na estimativa do pH, figura 3.3.8, foi efectuada com alguma regularidade por vários autores (Harianawala 114-115).

O Vermelho de Nilo, Figura 3.3.8 (a), é uma sonda fluorescente com características hidrofóbicas e solvatocrómicas tanto na absorção como da emissão. Deste modo, utilizando diferentes comprimentos de onda de excitação pode ser utilizado para fornecer informações não só acerca da composição do solvente que o rodeia como acerca da repartição da mesma em sistemas microheterogéneos podendo-se inferir a partir desses dados outras informações acerca da estrutura e da dinâmica dos meios onde se insere. Uma das principais vantagens desta sonda, em relação a outras sondas solvatocrómicas, reside na grande variação do comprimento de onda de emissão máxima com a polaridade do meio, que vai desde os 570 nm para meios apolares como o tolueno até os 663 nm em meios altamente polares (116).

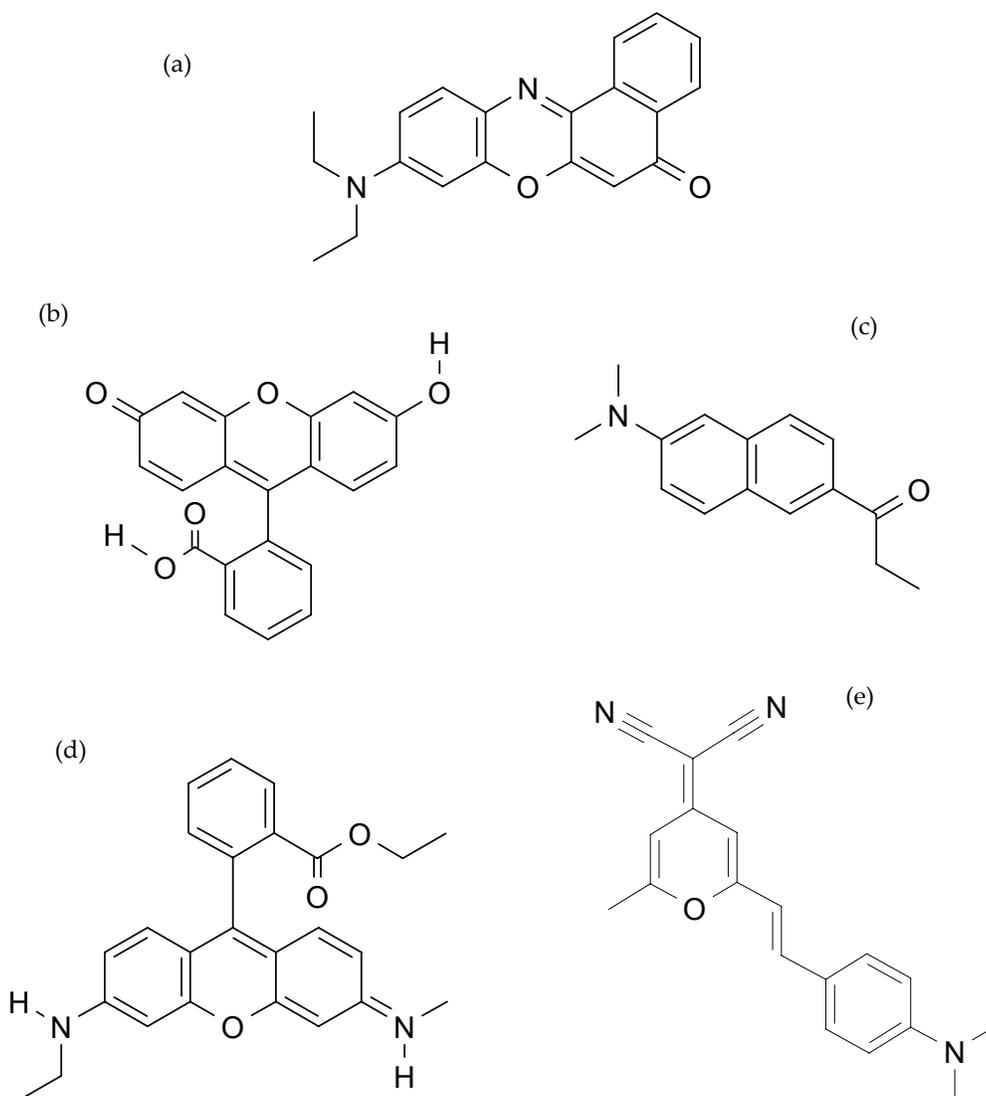


Figura 3.3.8 – Vermelho de Nilo (a), Fluoresceína (b), Prodan (c), Rodamina 6G (d) e DCM (e).

Dos estudos efectuados utilizando esta sonda, podemos destacar os efectuados com membranas e micelas (Krishna 110) e os efectuados em matrizes de dióxido de silício (Hungerford 111). Nesta última referência mostrou-se a aplicabilidade desta sonda fluorescente na caracterização dos microambientes criados no interior da matriz, nomeadamente no que se refere à determinação dos solventes retidos. De facto, a utilização desta sonda não só permitiu verificar a sua solvatação na fase líquida retida nos poros do gel, como também inferir acerca da influência da presença de DMF ou DMSO na dimensão média dos poros. Nele os autores também mostraram a possibilidade de ajuste do comprimento de onda de emissão do Vermelho de Nilo através da inclusão de diferentes solventes no processo de obtenção do sol-gel.

No caso do sol-gel de dióxido de titânio a única referência à inclusão destas duas sondas neste material, até à data, foi apresentada por Viseu (117).

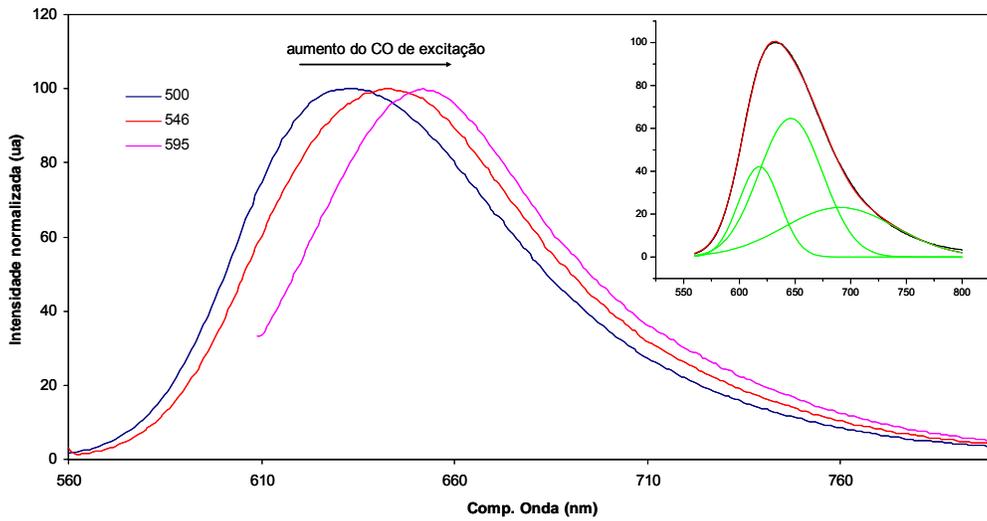


Figura 3.3.9 – Emissão do VN no início do processo de secagem.

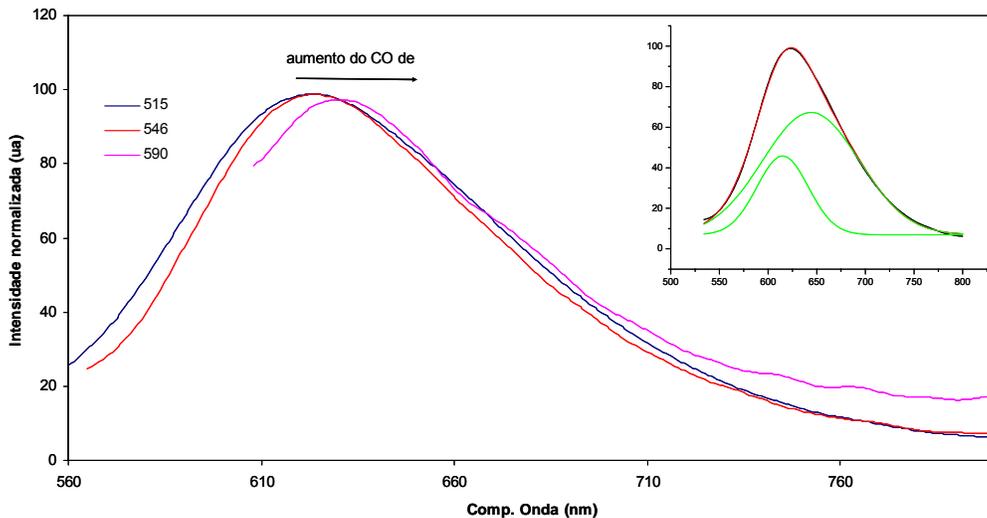


Figura 3.3.10 – Emissão do VN após secagem de 80 dias.

Da análise deste conjunto de espectros, Figura 3.3.9 e Figura 3.3.10, podemos verificar um desvio para menores comprimentos de onda da emissão desta sonda evidenciando uma alteração na composição interna destes geles e revelando ao mesmo tempo que uma maior uniformidade em termos da composição da matriz é atingida. Essa uniformidade é comprovada quer através de um menor desvio dos máximos (os 19 nm iniciais são reduzidos a 7 nm na amostra final) quer através da decomposição dos espectros de emissão obtidos para um menor comprimento de onda de excitação cujo

ajuste a gaussianas implica a necessidade de utilização de mais uma componente no caso das amostras húmidas relativamente às amostras secas. Na tabela seguinte são apresentados os valores resultantes destes ajustes e para os espectros adquiridos com um comprimento de onda mais elevado.

Da análise desses valores, e por comparação com os valores dos comprimentos de onda dos máximos de emissão nos solventes puros, tabela 3.3, podemos concluir que no caso a amostra inicial é possível distinguir três meios com constantes dieléctricas diferentes onde a sonda se encontra dissolvida. Estes valores são semelhantes aos obtidos por Hungerford (111) com amostras secas de sol-gel de SiO₂ sem DMF onde a banda centrada nos ≈ 646 nm é a mais significativa e é indicada como correspondendo a um meio com um valor de ϵ semelhante ao etanol ou a grupos –OH. Esta banda continua a ser a mais relevante nas amostras secas embora desviando-se para comprimentos de onda ligeiramente mais baixos o que, a par das bandas nos 630 nm obtidos para o maior λ_{exc} , traduz um meio com uma maior fracção de DMF.

Tabela 3.2 – Tabela de parâmetros de obtidos para ajustes a gaussianas dos espectros de emissão do VN em sol-gel de TiO₂.

Amostra	λ_{exc} (nm)	R ²	y	x _{C1}	w ₁	A ₁	x _{C2}	w ₂	A ₂	x _{C3}	w ₃	A ₃
Inicial	500	0.9997	0	617.9	37.1	1966.0	646.2	57.2	4645.3	690.3	99.91	2897.3
		$\pm\Delta$	0	0.4	1.8	544.3	3.4	4.4	1080.0	9.1	6.11	560.1
	595	0.9999	4.6				647.8	49.4	4331.5	684.6	86.3	3747.8
		$\pm\Delta$	0.1				0.1	0.5	185.6	2.3	2.0	220.2
Seca	515	0.9996	7.0	614.9	53.0	2583.72	644.0	99.5	7523.5			
		$\pm\Delta$	0.1	0.2	0.5	66.92	0.4	0.5	73.4			
	590	0.9996	17.0	630.3	31.6	687.5	632.5	97.9	7758.42			
		$\pm\Delta$	0.1	0.6	1.3	68.8	1.0	0.8	167.32			

A banda próxima dos 615 nm traduz, por outro lado, um meio de ϵ menor que poderá corresponder a poros onde a influência dos grupos –OH está reduzida (por exemplo pela localização no interior da estrutura de TiO₂). Por fim a banda próxima dos 690 nm poderá resultar da presença na amostra inicial de água e, deste modo, o seu desaparecimento na amostra final indicia o seu consumo no processo reaccional.

Tabela 3.3 – Comprimento de onda do máximo de emissão do VN em diferentes solventes utilizados na preparação das matrizes de sol-gel de dióxido de titânio (adaptado de Hungerford (111) e Bunker (118)).

Solvente	ϵ	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) VN	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) Prodan
etanol	24.3	637	489
DMF	37.06	626	456
Etilenoglicol	41.4	654	508
Água	80.2		526

O Prodan, 6-propionil-2-dimetilamino-naftaleno, Figura 3.3.8 (c), é outra sonda fluorescente solvatocrômica, pouco solúvel em água, muito utilizada no estudo de meios microheterogêneos compostos por diversos solventes com diferentes constantes dielétricas, como é o caso de meios biológicos, ou modelos destes meios (Karukstis 112). A variação do seu desvio de Stokes que aumenta fortemente com o aumento da polaridade do solvente utilizado, permite extrair informações muito importantes acerca do meio. Este comportamento não pode ser totalmente explicado para o caso do Prodan através da usual transferência de energia por relaxação de solvente existindo duas hipóteses mais plausíveis, que não se excluem entre si, que reportam uma possível transferência de carga intramolecular com rotação interna de ligações da molécula (cuja sigla derivada do inglês é TICT, “twisted intramolecular charge transfer”), e a existência de interações do tipo ponte de hidrogénio em solventes próticos entre moléculas de Prodan no estado fundamental e moléculas no estado excitado com maior separação de carga (Bunker 118).

A utilização de procedimentos de desconvolução dos espectros de fluorescência permite estudar fenómenos de distribuição desta sonda fluorescente em diferentes posições em sistemas microheterogêneos contribuindo para um ainda maior interesse na sua aplicação em sistemas sol-gel. De facto, estudos como os realizados no nosso laboratório por Hungerford (Oliveira 119, Hungerford 120) ou realizados por Flora (113) noutros laboratórios, revelaram exactamente esta utilidade.

Nos estudos deste último, foi demonstrada não só a sua utilidade na caracterização da constante dielétrica do solvente retido no interior dos poros (através de análise variação do comprimento de onda de emissão, do tempo de vida das espécies fluorescentes e da anisotropia) mas também retirar extrair informações acerca do processo de formação e evolução do gel através da análise de comportamentos de agregação e de adsorção da sonda quando incorporada nas matrizes.

Contudo, alguma cautela deve ser observada aquando da análise dos resultados devido a possibilidades de solvatação preferencial (Harianawala 114). O facto de estarem

presentes dois tipos de fenómenos directamente condicionados pelo solvente, pontes de hidrogénio e relaxação de solvente, faz com que o desvio de Stokes observado não seja uma variável unicamente dependente da constante dielétrica do solvente dado que num meio complexo os diferentes componentes poderão apresentar diferentes possibilidades de formação de pontes de hidrogénio e, deste modo, diferentes poderes de solvatação.

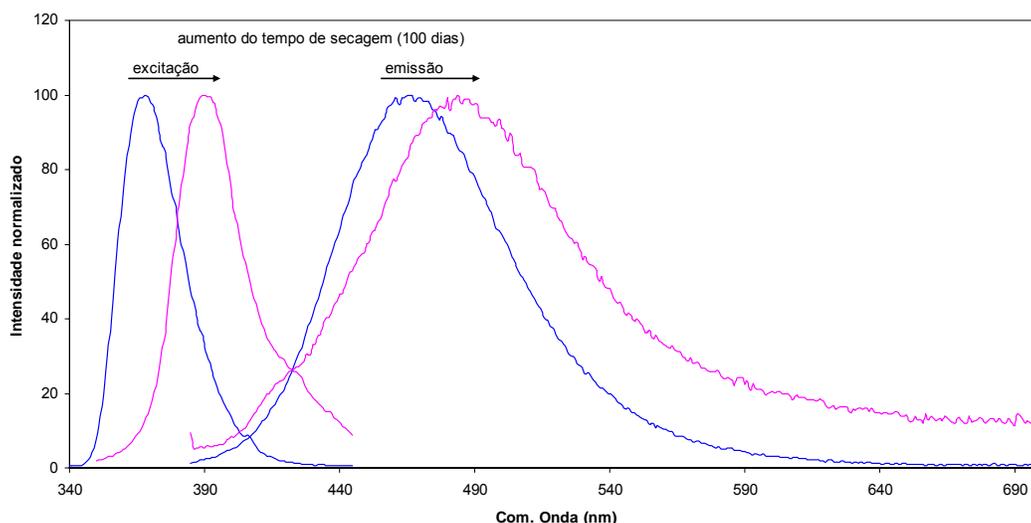


Figura 3.3.11 – Variação dos espectros de emissão e da excitação do Prodan em matrizes de dióxido de titânio com DMF ao longo do tempo de secagem.

O Prodan revela deste modo um aparente aumento da constante dielétrica do meio onde se encontra, que é verificada pelo desvio para o vermelho da sua emissão. O ajuste dos espectros obtidos para a amostra na fase inicial e quando seca a gaussianas, figura seguinte, revelou que inicialmente o Prodan “sente” a presença dos álcoois (489 nm) bem como do DMF (458 nm). No caso da amostra seca a emissão desta sonda apresenta um comportamento mais complexo sendo extraídas quatro componentes do seu ajuste a gaussianas. A componente mais relevante continua a ser a devida a etanol/isopropanol retido nos poros da matriz (481 nm) enquanto que parte da sonda deverá encontrar-se adsorvida nas paredes de poros em contacto com os seus grupos $-OH$ (511 nm). A pequena banda a 416 nm poderá ser novamente indicativa da presença da sonda no interior da estrutura do TiO_2 com uma constante dielétrica menor ou então revelar a presença de sonda agregada, embora se situe num comprimento de onda inferior ao reportado para esta espécie que é de 430 nm (Flora 113). Quanto à banda larga a 659 nm também poderá ser originada por processos de agregação.

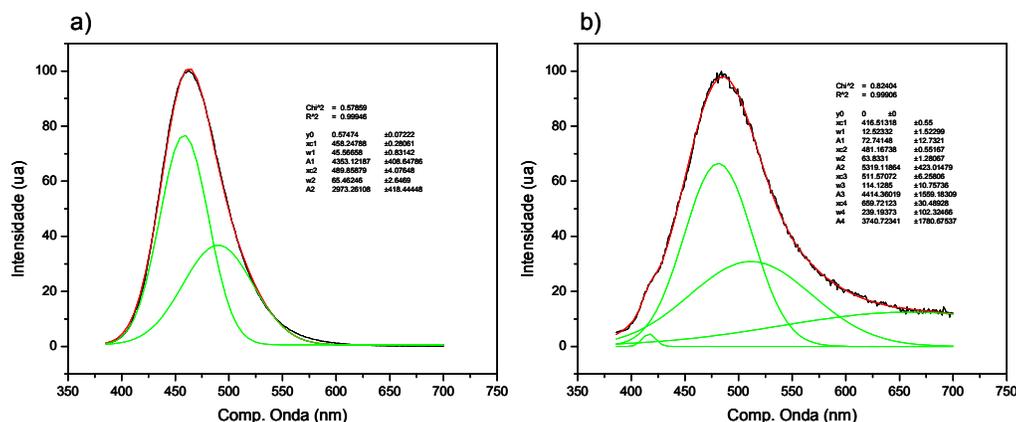


Figura 3.3.12 – Ajuste a gaussianas da emissão do Prodan incorporado em sol-gel de TiO_2 para uma amostra inicial (a) e final (b)

A análise dos espectros de excitação parece mais simples dado apresentar bandas mais estreitas e, por isso, mais facilmente identificáveis com os diferentes solventes. Assim, na fase húmida da amostra um espectro de excitação com o máximo a 368 nm indica que a sonda se encontra dissolvida na mistura etanol/isopropanol predominante enquanto que o máximo a 389 nm parece revelar um meio com uma constante dielétrica muito elevada provavelmente resultante da adsorção às paredes dos poros. No entanto, uma atenção especial deverá ser colocada na análise destes espectros, e que se manterá ao longo de todo este trabalho, que se prende com a forte absorção da matriz de TiO_2 para comprimentos de onda inferiores a 350 nm mas que pode provocar distorções a partir dos 400 nm. Este efeito de filtragem da luz produzido pela banda de absorção da matriz sofre normalmente um alargamento para maiores comprimentos de onda a medida que o sol-gel vai secando, sendo esta alteração suficiente, por si só, para explicar o deslocamento do máximo do espectro de excitação para maiores comprimentos de onda observados com esta sonda.

Também foi efectuada uma tentativa de incorporação da fluoresceína em sol-gel de TiO_2 . Porém dificuldades experimentais resultantes de dificuldades de determinação da concentração exacta da sonda (que além de sofrer alguma fotodegradação apresentou grande tendência para formar agregados), da constante dielétrica do meio onde esta se pode encontrar bem como a inadequação da mesma ao intervalo de pH esperado para estas amostras levaram à sua não inclusão neste trabalho. Contudo, não deve ser excluída a possibilidade de incorporação e utilização desta sonda em estudos posteriores dado que a mesma apareceu associada a comportamentos não-lineares em estudos recentes. De facto, em estudos com soluções com elevadas concentrações desta sonda, foram observados fenómenos de biestabilidade óptica (Speiser 121).

Outro aspecto relevante para processos de interacção com corantes incorporados, principalmente em relação à transferência e transporte de carga, prende-se com a cristalinidade das amostras obtidas. O espectro de difracção de raios X apresentado na figura seguinte foi obtido para amostras secas preparadas com e sem a adição de DMF^a.

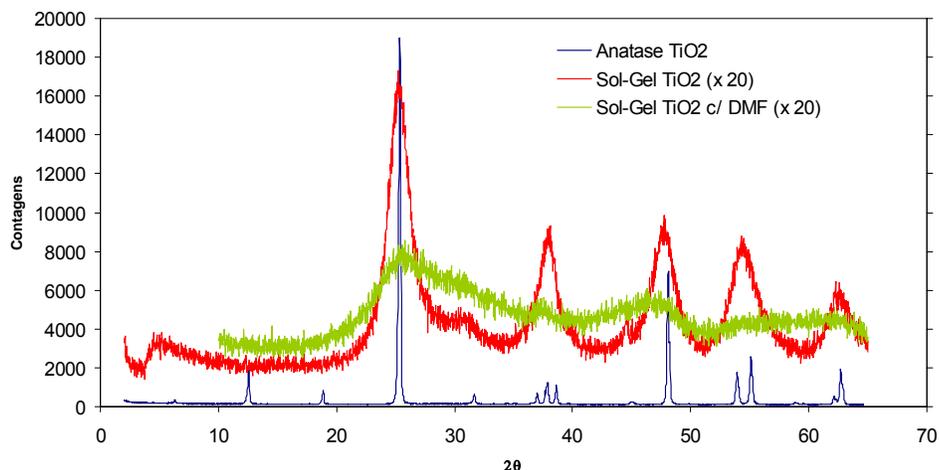


Figura 3.3.13 – Espectros de Difracção de raios-X de amostras de sol-gel de TiO₂ e de cristais anatase de TiO₂.

Da sua análise podemos verificar que na amostra sem DMF a estrutura do tipo anatase se sobrepõe uma estrutura amorfa enquanto que na amostra com DMF esta pode ser considerada essencialmente amorfa. Estes dados estão parcialmente em desacordo com o que foi registado na espectroscopia Raman dado que no caso da amostra com DMF esta técnica revelou alguma cristalinidade do tipo rútilo. Devemos contudo salientar que da análise dos dados obtidos através da espectroscopia Raman é impossível retirar qualquer informação relativa às quantidades de cada estrutura enquanto que dos espectros de raios X a predominância da estrutura amorfa não nos permite distinguir as formas cristalinas presentes em pequenas quantidades. Os dados relativos à estrutura cristalina observada são apresentados na Tabela 3.4.

O facto das amostras preparadas com a adição de DMF, como agente anti-fracturas, revelaram uma estrutura totalmente amorfa deve ser salientado. A eventualidade da adição de DMF produzir alterações estruturais nas matrizes de sol-gel já tinha sido detectada em estudos prévios (Adachi 28) que apontavam para diferentes porosidades dos materiais obtidos na presença ou ausências destes aditivos.

^a A amostra com DMF aqui analisada foi produzida seguindo um procedimento diferente do normalmente utilizado neste trabalho (Hungerford 132).

Tabela 3.4 – Dados da estrutura cristalina do TiO₂ na forma anatase.

dA	I/I ₁	hkl
3.52	100	101
2.431	10	103
2.378	20	004
2.332	10	112
1.892	35	200
1.6999	20	105
1.6665	20	211
1.4930	4	213
1.4808	14	204

Para verificar a capacidade destas matrizes em processos de transferência de electrão foi utilizada a R6G, Figura 3.3.8 (b), tendo esta sido incorporada em matrizes de sol-gel de TiO₂ com DMF, sendo, simultaneamente, observado o seu comportamento em matrizes de sol-gel de SiO₂. No caso da rodamina 6G, outra sonda fluorescente com extensa bibliografia publicada e uma das mais estudadas em matrizes de sol-gel (122-125), as suas características principais para utilização como sonda, para além das características gerais como o seu rendimento quântico (>0.93), a sua fotoestabilidade e o seu comprimento de onda de excitação e de emissão se situarem no visível, deriva da sua reduzida sensibilidade em relação ao solvente aliada ao facto de constituir um rotor isotrópico, características que a tornam adequada para medições de anisotropia tanto em estado estacionário como em estado transiente. Estas medições permitem obter extensa informação acerca de microviscosidades dos sistemas sol-gel onde se incorporam (Narang 125, Hungerford 126). Por outro lado, as suas capacidades de transferência de electrão/energia além do facto de não ser reportada a formação de agregados em matrizes de sol-gel de dióxido de silício até concentrações elevadas de 250 µM (124) permitem obter informações acerca de outras variáveis da estrutura das matrizes como é o caso da dimensão dos poros e a compartimentação da sonda (Hungerford 126, Innocenzi 127).

Por comparação com soluções do corante chegamos à conclusão que as condições existentes nas matrizes de TiO₂ são favoráveis à transferência de electrão entre a R6G e a matriz, contrariamente ao observado nas matrizes de SiO₂ onde não foi observada nenhuma evidência da existência deste processo (Hungerford 128). Para obtenção de uma taxa de transferência entre os dois sistemas, foram efectuadas medidas de tempos de vida usando amostras de SiO₂ e soluções como referências. Embora não seja possível nesta Universidade proceder a uma observação física que permita comprovar ser este o responsável, podemos mesmo assim assumir que toda a supressão da fluorescência ocorre por força da transferência de electrão entre a R6G e a matriz, dado que não encontramos

quaisquer evidências de processos de agregação Neste caso, a taxa de transferência de electrão, k_{ET} , é dada por:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{ref}} \quad \text{eq. 3.3}$$

Foram utilizadas amostras de sol-gel com e sem incorporação de DMF. Na figura seguinte pode ser observada a alteração no decaimento de fluorescência da R6G em sol-gel de TiO₂ relativamente ao decaimento em sol-gel de SiO₂.

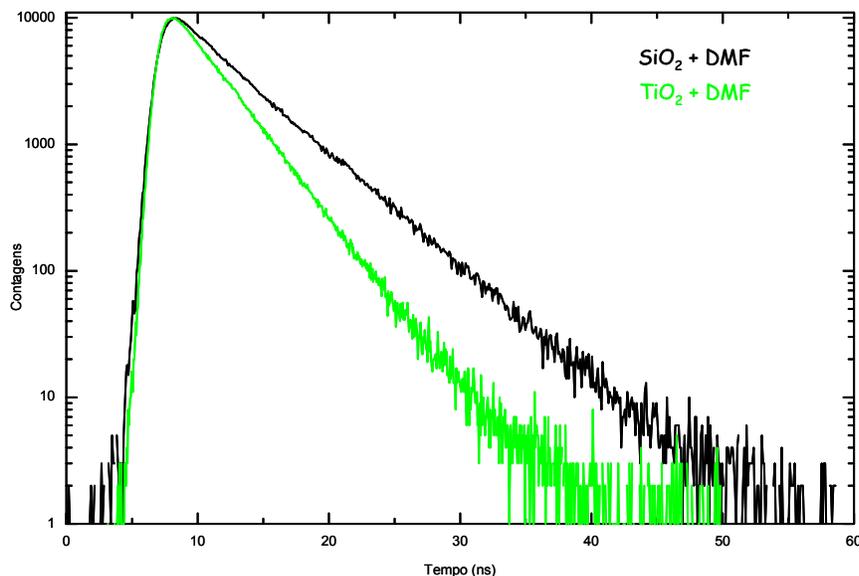


Figura 3.3.14 – Decaimento da fluorescência da R6G em sol-gel com DMF de TiO₂ e SiO₂.

Todos os resultados cinéticos obtidos bem como as taxas de transferência de electrão extraídas podem ver observadas na tabela seguinte onde podemos salientar o facto de, como era esperado, a amostra de TiO₂ sem DMF foi a que registou uma maior taxa de transferência de electrões.

Este facto encontra-se, sem dúvida, também relacionado com o facto da presença de DMF inibir de certa forma a interacção entre o corante e a matriz por força do seu carácter fortemente prótico.

Tabela 3.5 – Dados cinéticos relativos à R6G incorporada em matrizes de SiO₂, TiO₂ e em solução e calculo das taxas de transferência de electrão.

meio	DCCA	τ_1 (ns)	α_1	τ_2 (ns)	α_2	χ^2	K_{ET} (X 10 ⁸ s ⁻¹) ^(a)
DMF	-	3.82±0.02	1			1.10	
SG SiO ₂	-	4.34±0.02	1			1.09	
SG SiO ₂	DMF	4.26±0.02	1			1.19	
SG TiO ₂	^(b)	2.77±0.03	0.38	0.98±0.07	0.62	1.14	3.72
SG TiO ₂	DMF	3.03±0.03	0.82	0.70±0.42	0.18	1.05	1.48

Quanto à presença de electrões na matriz de TiO₂ com mobilidade para procederem ao transporte de carga ela pode ser observada através de medições de absorção transiente.

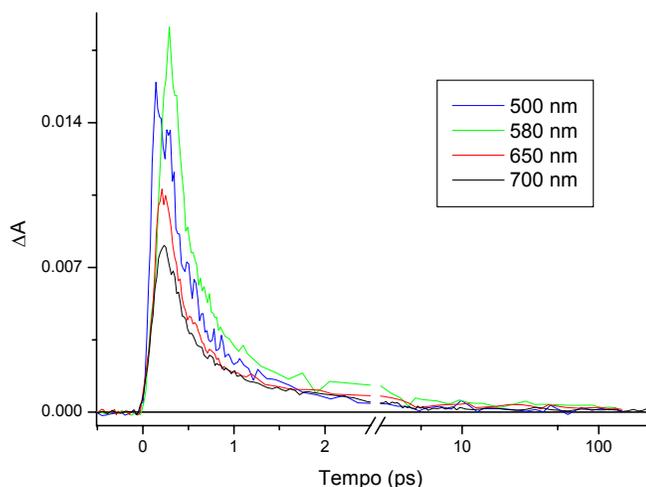


Figura 3.3.15 – Absorção transiente de blocos de TiO₂ , sem DMF, preparadas pelo método sol-gel com bombeamento a 530 nm.

Nesta figura podemos verificar que mesmo excitando a amostra com radiação nos 530 nm esta tem energia suficiente para promover electrões para a banda de condução do material, assistindo-se de seguida ao relaxamento dos mesmos para a banda de valência com um tempo de vida da ordem das centenas de fentossegundos (entre 200-300 fs).

^(a) Obtido através do tempo de decaimento médio e da equação usando a amostra de sílica como referência.

^(b) Amostra preparada por uma via diferente da normalmente utilizada neste trabalho.

3.4 Conclusões

Após esta fase do trabalho podemos descrever o processo de formação da estrutura durante a fase reaccional como principiando em núcleos reaccionais de pequena dimensão que se comportam como difusores livres e que por substituição vêm as suas dimensões aumentarem, tornando-se gradualmente mais lentos, até atingirem uma dimensão crítica em que as ligações poliméricas entre núcleos restringem os seus movimentos ao ponto de se tornarem estáticos com o estender da estrutura polimérica a todo o volume da solução. No entanto, nos interstícios desta estrutura prevalecem os solventes com baixas viscosidades que permitem a difusão de núcleos, totalmente ou parcialmente hidrolisados, não ligados embora com uma mobilidade limitada pelo confinamento estrutural.

Quanto às características físicas e estruturais da matriz resultante estas são dependentes em larga medida da inclusão de DMF no processo reaccional. Assim, os materiais de TiO₂ preparados pelo método de sol-gel aqui apresentado revelaram ser fundamentalmente amorfos mas possuindo alguma nano-cristalinidade do tipo anatase nas amostras sem DMF enquanto nas que continham este aditivo a forma cristalina predominante (embora em muito menor escala) é a rútilo.

A presença do DMF também provoca alterações drásticas na estrutura do sol-gel em relação às amostras sem DMF quer ao nível da sua resistência à fractura quer ao nível da sua porosidade passando as amostras de mesoporosas (dimensão entre 30-40 nm e uma área BET de 80.5 m²/g) para microporosas (poros de dimensão inferior a 2 nm e área BET de 416 m²/g). Ambas as amostras se apresentam com boa qualidade óptica embora a amostra com DMF mantenha essa qualidade durante mais tempo. Ambas as amostras retêm alguns solventes no seu interior, nomeadamente restos da mistura água/etanol/isopropanol/(DMF) sendo a amostra com DMF a que apresenta uma maior fracção dos mesmos nas amostras finais (35.9% da massa total contra 22.8% nas amostras sem DMF).

Estas características mostraram ser importantes na incorporação de outras moléculas devido à presença de componentes com diferentes constantes dieléctricas que permitem a solubilização de diversos tipos de compostos. A incorporação das sondas fluorescentes VN e Prodan permitiu verificar não só a presença de diferentes meios nas amostras finais como verificar que a constante dieléctrica “sentida” pelas espécies adsorvidas será próxima da registada para a mistura etanol/isopropanol, não se encontrando nenhuma evidência da presença de água. Apenas num caso se regista a possível presença de DMF, o que não é estranho atendendo à diferente repartição destas duas sondas nos solventes. Novamente a presença do DMF contribui decisivamente quer para a incorporação quer para a preservação contra a fotodegradação de algumas destas

espécies. De facto, a incorporação de sondas fluorescentes nestas matrizes não foi feita sem “baixas”. A principal foi a do DCM, Figura 3.3.8 e), que revelou não suportar as condições ácidas necessárias à preparação do gel, apresentando claros indícios de degradação (Hungerford 109). De qualquer modo, a generalidade dos dopantes orgânicos incorporados nas matrizes de sol-gel de dióxido de titânio correm o risco de fotodegradação devido ao carácter oxidante da matriz semicondutora, o que requer uma particular atenção a sinais de degradação das sondas fluorescentes.

A possível interacção da estrutura de TiO_2 com as moléculas do DMF, observada nos espectros Raman, com formação de ligações parece ser a chave da explicação do diferente crescimento do gel na presença ou ausência deste aditivo, que foi referida observada por AFM. Embora a explicação deste processo não esteja no âmbito do trabalho programado para esta tese, e realçando a necessidade de realização de mais estudos complementares, podemos desde já avançar com uma possível explicação, à luz dos resultados obtidos até este momento. Assim, é sabido o papel do ácido (H^+), nomeadamente através da relação com o factor de inibição, m , no crescimento do gel e que se traduz por estruturas de crescimento mais linear para elevados níveis de inibição e estruturas mais ramificadas, tendendo no limite para a precipitação, no caso de baixos níveis de inibição. Esta alteração estrutural ocorre sobretudo por consequência da maior acidez dos oxigénios que servem de ponte entre átomos de titânio que se traduz numa redução da sua protonação pelo ácido presente aumentando a sua reactividade. Assim a reacção irá prosseguir preferencialmente em grupos que já reagiram. Quando a concentração é muito elevada (elevado nível de inibição) esta selectividade deixa de existir e o prosseguimento da reacção será controlado apenas por condicionantes estereoquímicas (Kallala 20). Atendendo a que o DMF tem carácter básico devido ao par de electrões não compartilhados do seu N (azoto) este irá reagir preferencialmente com os átomos de titânio que já sofreram mais condensação (e mais reactivos). Assim a presença de DMF deverá contribuir para a inibição de alguns dos sítios mais condensados favorecendo a formação de geles menos ramificados e mais poliméricos.

Atendendo ao que foi anteriormente referido acerca das causas do aparecimento de fracturas durante o processo de secagem podemos afirmar que tudo indica que a maior robustez das amostras com DMF resulte em grande parte de uma alteração ao nível do tipo de crescimento da estrutura do gel que resulta numa rede polimérica mais robusta e com uma distribuição das dimensões dos poros mais homogéneas. Deste modo, o argumento apresentado por alguns autores (Brinker 15, Adachi 28) de que a presença de DMF conduzia a amostras de sol-gel com poros de maior dimensão que se traduziam em amostras menos fracturadas parece não se aplicar neste sistema, continuando contudo válido o argumento da menor tensão superficial dos solventes retidos.

Em termos da aplicação destas matrizes em sistemas de transferência e transporte de electrões devemos referir que segundo Nakade (Nakade 129) os coeficientes de difusão de electrões bem como os seus tempos de vida de recombinação aumentam com o tamanho das nanopartículas de TiO_2 . Este facto é explicado pela diminuição das áreas específicas e por condições fronteira dos nódulos. Seguindo o mesmo raciocínio, podemos concluir que as amostras sem DMF deverão apresentar melhores condições para servir de suporte a um sistema de transferência e condução dos foto-electrões produzidos através de processos de foto-excitação de corantes sendo esta hipótese suportada pela maior taxa de transferência de electrão observada com a R6G nestas amostras em relação às que possuíam DMF na sua composição. De qualquer forma não devemos excluir dois outros factores que concorrem de modo oposto para a eficiência dos processos de transferência nas matrizes com DMF: por um lado a possibilidade de tal diminuição ser da responsabilidade directa da maior solubilidade dos corantes no DMF o que acarreta uma diminuição da interacção entre as duas entidades; por outro lado, as maiores áreas efectivas das matrizes com DMF permitem uma maior cobertura do corante o que deverá aumentar a probabilidade de ocorrência de interacção

Mesmo assim, ambas as amostras mostraram serem capazes intervirem em processos de transferência de electrões com as moléculas incorporadas. Quanto aos processos de condução de electrões, as medições efectuadas na amostra sem DMF revelaram uma relativa abundância de electrões na banda de valência capazes de ser transferidos para a banda de condução. Os baixos tempos de recombinação parecem resultar directamente do predominante carácter amorfo da matriz o que coloca algumas questões acerca da eficiência que este sistema poderá revelar no transporte das cargas.

Como foi referido anteriormente, o objectivo desta fase do trabalho foi criar matrizes de TiO_2 com a qualidade óptica e estrutural que permitisse uma fácil incorporação de porfirinas e ftalocianinas e o estudo das suas propriedades fotofísicas. De qualquer forma tendo este sistema como base, podem ser apontadas algumas pistas acerca dos caminhos a seguir para a optimização de outras propriedades, nomeadamente das suas propriedades eléctricas, através de alterações estruturais e de composição, e da diminuição dos processos de fotodegradação através da inclusão de pares iónicos que evitem a produção de espécies radicalares.

Capítulo 4 - Fotofísica de Porfirinas e Ftalocianinas em Sol-Gel

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à incorporação das várias porfirinas e ftalocianinas que foram alvo de estudo. Estes ensaios tiveram como principal objectivo a caracterização destes fluoróforos principalmente no que respeita à sua possível utilização em processos de transferência de energia e de carga bem como no seu comportamento quando incorporadas em sistemas com as características do sol-gel de dióxido de titânio (um meio ácido com forte poder oxidante), nomeadamente no que concerne ao seu comportamento fotofísico bem como à sua estabilidade estrutural.

No conjunto de porfirinas estudadas está incluído um grupo de porfirinas sulfonadas – meso-tetra-sulfoxifenil-porfina (TSPP) e um seu derivado metálico meso-tetra-sulfoxifenil-porfina de zinco (ZnTSPP).

Um segundo grupo incorporado consiste num conjunto de porfirinas carboxiladas – a mesoporfirina IX (MP), a coproporfirina I (CP) e a meso-tetra-carboxifenil-porfina (TCPP). Durante o estudo deste grupo também será analisado o comportamento da octoetilporfirina – OEP – que servirá como comparação em relação às porfirinas carboxiladas.

Por fim foram incorporadas algumas porfirinas metálicas além de ser analisado um sistema constituído por uma porfirina e uma ftalocianina ambas de alumínio.

4.1 Estudos preliminares com Porfirinas Sulfonadas

A meso-tetra-sulfoxifenil-porfina, TSPP, foi a primeira a ser incorporada nas matrizes de sol-gel de TiO_2 . As razões que levaram a essa incorporação prenderam-se sobretudo com a sua reputada estabilidade bem como o vasto conhecimento acerca do seu comportamento espectroscópico, quer do seu monómero neutro, quer das suas diferentes formas agregadas quer ainda das suas formas catiónicas, e tinha como objectivo ajustar os processos de incorporação deste tipo de compostos na produção das matrizes bem como efectuar alguns estudos comparativos com matrizes de SiO_2 (Hungerford 109). Assim, a incorporação da TSPP serviu fundamentalmente para teste do processo de dopagem e, por isso, algumas das análises realizadas com a MP e a TCPP não foram efectuadas com esta porfirina. Simultaneamente, procedeu-se à incorporação de um seu derivado metálico, a meso-tetra-sulfoxifenil-porfina de zinco, ZnTSPP dão que esta é uma das porfirinas metálicas mais usuais de forma a verificar o efeito do meio em processos de perda do átomo central de metal.

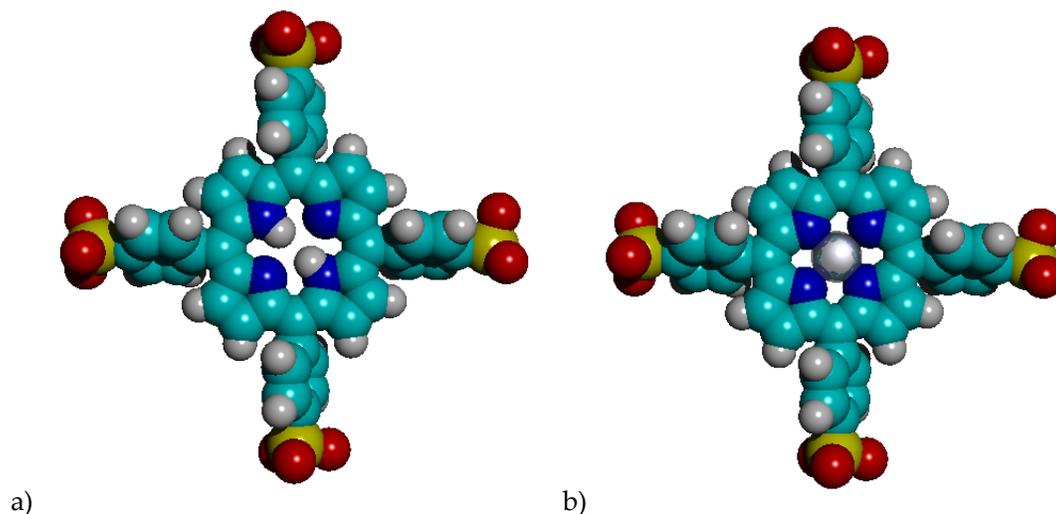


Figura 4.1.1 - Estrutura molecular da a) TSPP e b) ZnTSPP.

Comparativamente às espécies analisadas nos capítulos posteriores, estas porfirinas possuem quatro grupos sulfoxifenilo, Figura 4.1.1, que lhe garantem uma boa nos solventes básicos utilizados na preparação das matrizes de sol-gel, mas que não são considerados como grupos preferenciais para ligação à matriz (Kalyanasundaram 38). A TSPP utilizada foi adquirida à empresa *Porphyrin Products Inc.* enquanto que a ZnTSPP foi adquirida à *Midcentury*, tendo ambas sido utilizadas sem novas purificações.

4.1.1 Estudos em solução

Como podemos observar na figura seguinte, esta porfirina é solúvel em água e apresenta logo à partida a presença de duas espécies. Devemos desde já salientar que a água utilizada é apenas destilada uma única vez não sendo adicionado qualquer tampão. Deste modo, o seu pH ligeiramente ácido leva ao aparecimento em solução da forma monomérica em conjunto com a forma dicatão H_4TSPP^{2+} .

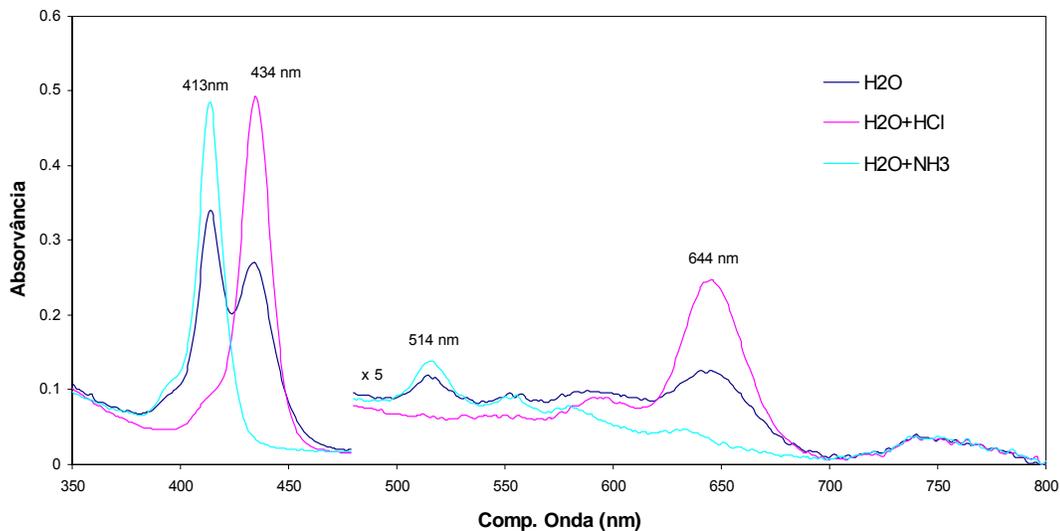


Figura 4.1.2 – Espectro de absorção da TSPP em água.

Enquanto que a forma monomérica apresenta um máximo de absorção para a banda de Soret a 414 nm, a forma dicatión apresenta neste solvente um pico a 435 nm. As bandas Q que surgem a 515, 554, 580 e 632 nm no caso do monómero, desaparecem quase totalmente no caso do dicatión surgindo apenas duas novas bandas cerca dos 590 e 644 nm.

Os espectros de fluorescência desta espécie em água são apresentados de seguida.

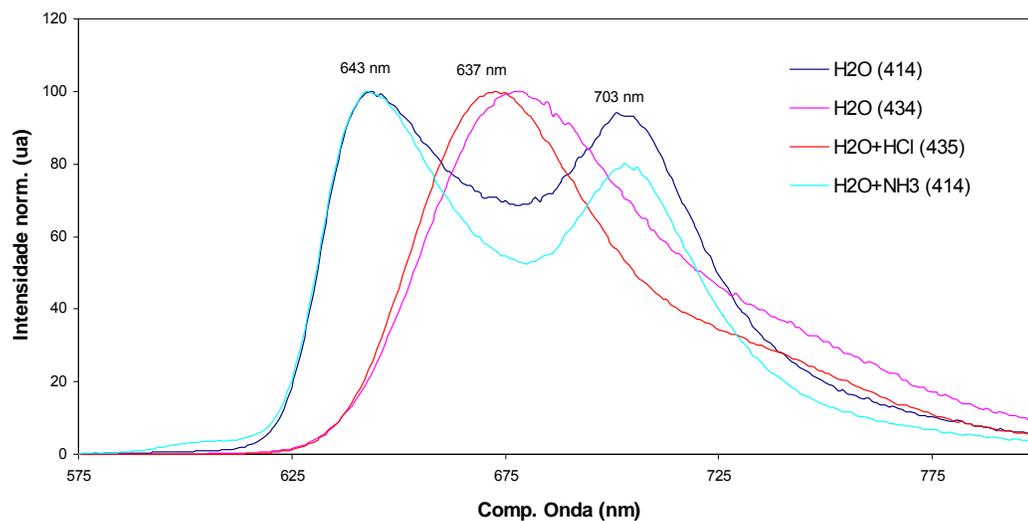


Figura 4.1.3 – Espectros de fluorescência da TSPP em água.

Em etanol, esta porfirina revelou um comportamento algo diferente ao evidenciar uma ausência de protonação na solução neutra. Como podemos observar na figura

seguinte, apenas surge no seu espectro de absorção o pico correspondente à forma monomérica, 416 nm.

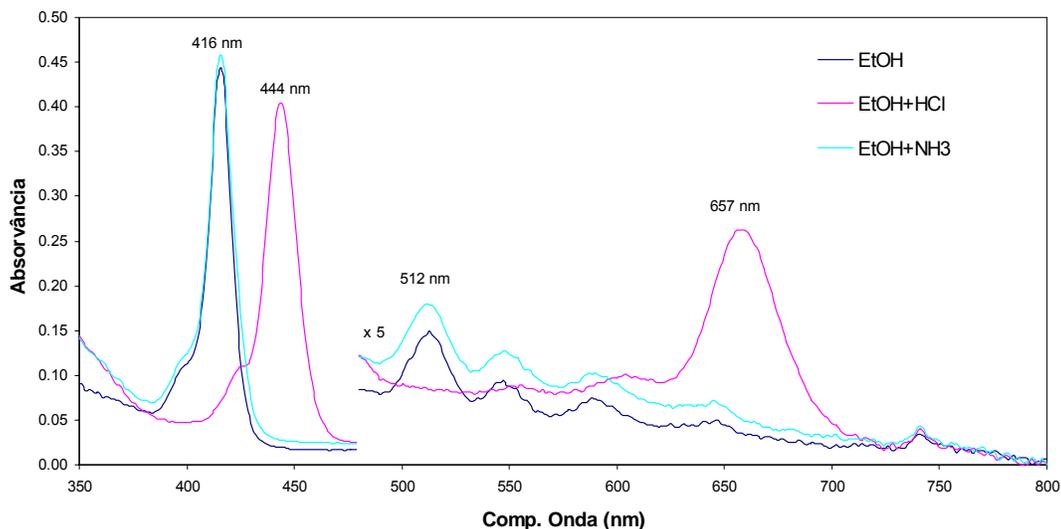


Figura 4.1.4 – Espectros de absorção de TSPP em etanol.

A adição do ácido levou ao imediato aparecimento das bandas do dicatão a 444 nm e 657 nm.

Na fluorescência, podemos observar a forma monomérica em solução neutra ou básica enquanto que em solução ácida a emissão corresponde à da forma dicatiónica.

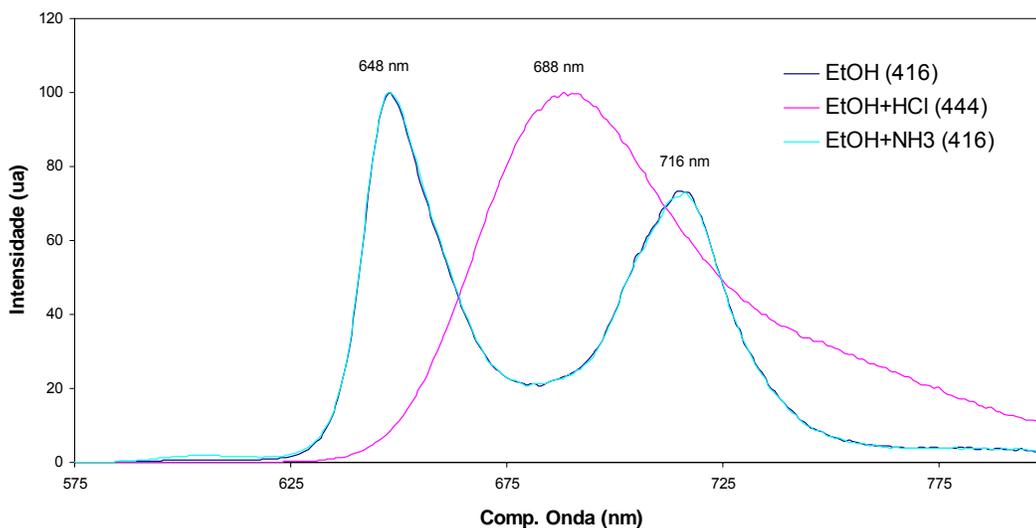


Figura 4.1.5 – Espectros de fluorescência da TSPP em etanol.

Por fim, foram preparadas soluções desta porfirina em DMF. Os espectros de absorção e de emissão obtidos para as várias condições de acidez dão apresentados de seguida.

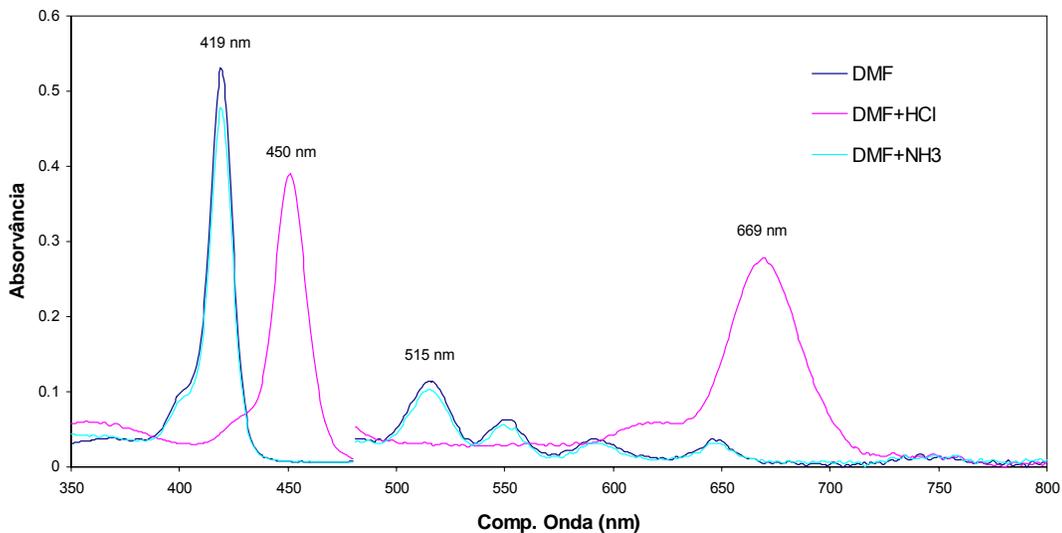


Figura 4.1.6 - Espectros de absorção da TSPP em DMF.

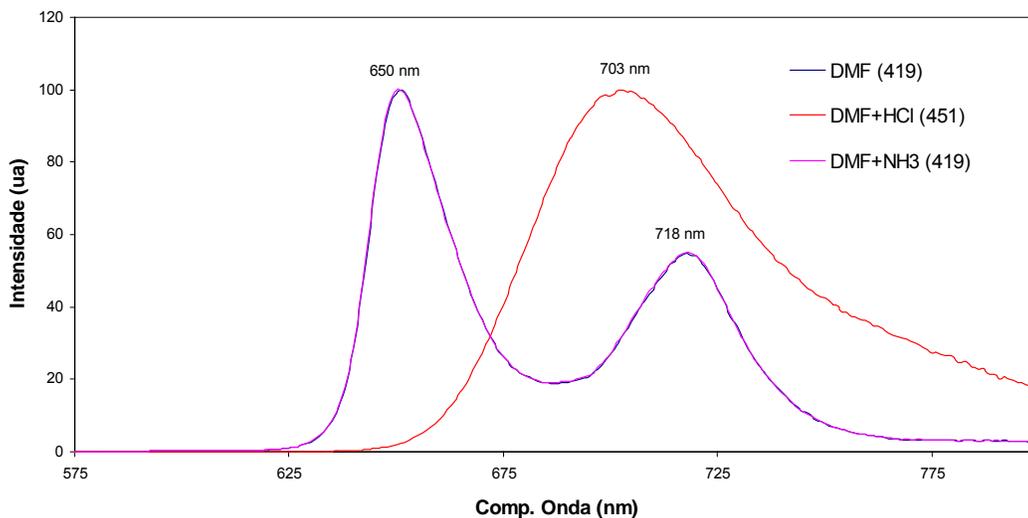


Figura 4.1.7 – Espectros de emissão da TSPP em DMF.

Em todos os solventes se verificou uma reversibilidade do processo de protonação provocado pela adição do ácido, bastando para tal a adição da base.

A presença de agregados também foi observada em soluções de mais elevada concentração e que pode ser detectada pelo aparecimento de um pico de absorção a cerca de 486 nm e uma banda mais larga a cerca de 700 nm.

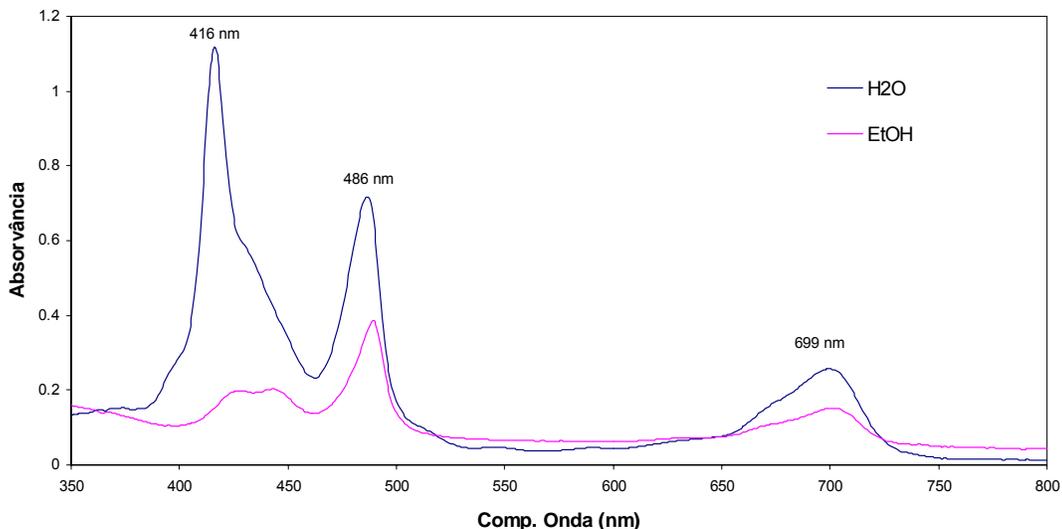


Figura 4.1.8 – Espectros de absorção de TSPP evidenciando a presença de agregados.

Também se observou a formação de agregados nas soluções ácidas que levaram ao aparecimento de precipitados de coloração verde que se depositaram no fundo dos recipientes. Estas observações estão aliás de acordo com os resultados de Akins (73, 74) que mostravam que a formação de agregados era obtida sobretudo a partir das formas protonadas da porfirina.

Por fim são apresentados nas figuras seguintes em sobreposição dos espectros de absorção e de emissão da forma monomérica da TSPP nos diferentes solventes bem como da forma ácida.

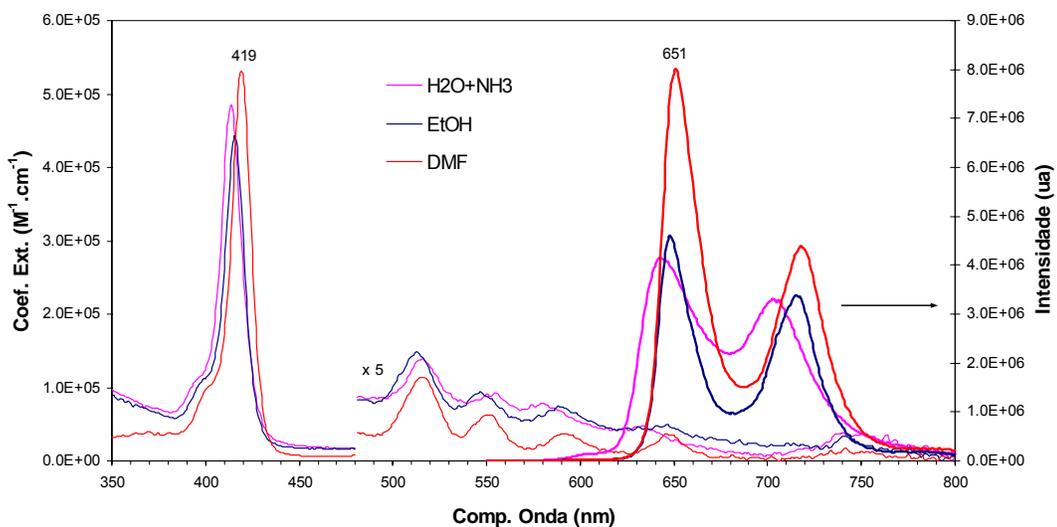


Figura 4.1.9 – Sobreposição dos espectros de absorção e emissão da forma monomérica da TSPP.

A variação observada nos máximos de absorção é normal atendendo às diferentes características dos solventes utilizados, embora o desvio observado seja, aparentemente, oposto ao esperado, isto é, contrariamente ao esperado verificou-se um maior desvio para o azul com o aumento da constante dielétrica para os três solventes utilizados. No caso da água foram utilizados os dados referentes à solução ligeiramente básica devido ao facto de só nessas condições termos apenas presente a espécie monomérica. Também é de salientar o facto de os espectros de absorção e de emissão nesta solução apresentarem ligeiras diferenças em relação às outras duas soluções, nomeadamente no desvio apresentado ao nível das bandas Q onde as bandas I e II apresentam desvios concordantes com os da banda de Soret enquanto que as bandas III e IV apresentam desvios opostos, além de um alargamento do espectro de emissão no caso da solução aquosa. A relação entre as intensidades das bandas I e II de emissão também surge como muito sensível ao solvente verificando-se que, para os três solventes usados, I_{II}/I_I toma os valores 0.55, 0.73 e 0.80 respectivamente para o DMF, o etanol e a água.

No caso das espécies protonadas, os desvios observados nos máximos de absorção e de emissão são ainda mais acentuados, como pode ser observado na figura seguinte:

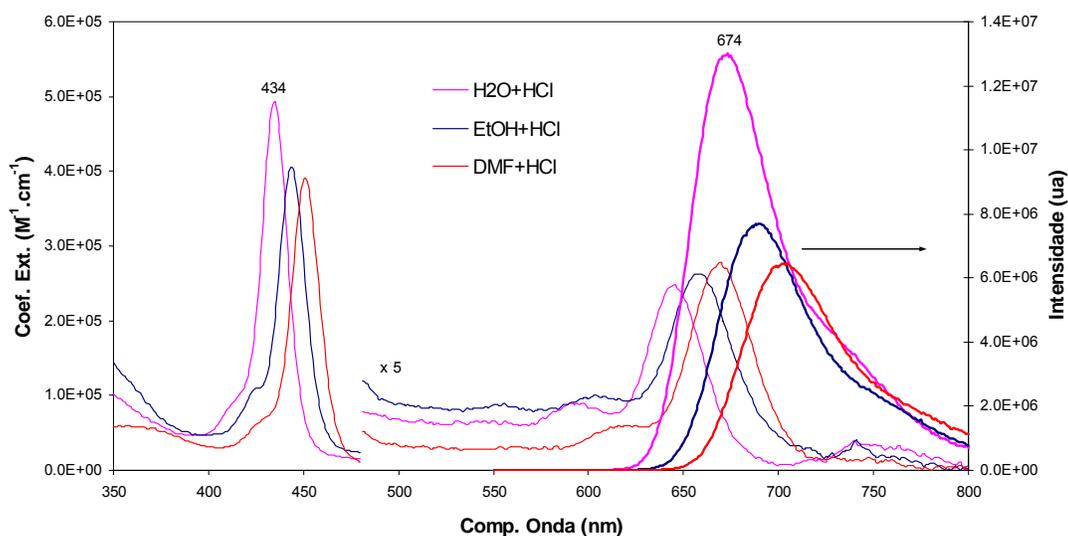


Figura 4.1.10 - Sobreposição dos espectros de absorção e de emissão da forma dicatiónica da TSPP.

Outro aspecto a realçar prende-se com os diferentes rendimentos quânticos que no caso da espécie monomérica apresentam uma dependência em relação ao solvente mais acentuada do que a que se verifica no caso da espécie protonada. A espécie protonada apresenta também um rendimento quântico maior do que a espécie monomérica.

Em termos de tempos de vida, podemos observar na tabela seguinte os resultados obtidos para esta porfirina.

Tabela 4.1 – Tempos de vida obtidos para a TSPP em diversos solventes ($\lambda_{exc} \approx 415$ nm).

Porfirina	pH	λ_{exc}	τ_1	α_1	τ_2	α_2	χ^2
TSPP	11	445	2.2±0.2	0.66	3.6±0.2	0.34	1.19
		416	2.5±1.0	0.03	10.6±0.05	0.97	1.17
	3	415	3.0±1.9	0.02	12.1±0.1	0.98	1.17
ZnTSPP	11	425	2.4±0.2	0.78	4.2±0.2	0.32	1.03
		425	2.1±0.1	0.94	3.4±0.6	0.06	1.12
	3	430	1.9±0.1	0.96	7.9±1.9	0.04	1.04

De acordo com esta tabela, em etanol e etanol com adição de base a componente predominante corresponde à base livre (10.6 ns e 12.1 ns, respectivamente). Por outro lado, a componente maioritária em meio ácido (2.2 ns) deverá corresponder à forma agregada dos dianiões enquanto que a segunda componente será devida à presença da forma protonada (3.6 ns).

No caso da ZnTSPP os seus espectros de absorção e de emissão em soluções de etanol a diferentes pH são apresentados na figura seguinte:

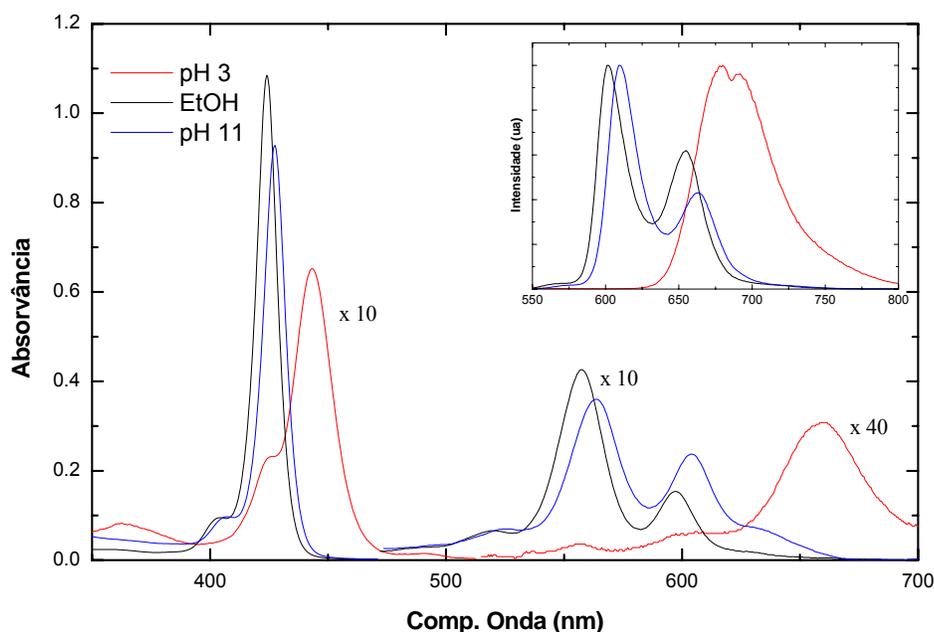


Figura 4.1.11 – Espectros de absorção e de emissão da ZnTSPP em etanol a diferentes valores de pH (por adição de soluções de HCl e NH₃ ao etanol).

A adição de amónia causa um ligeiro desvio para o vermelho quer na banda B quer nas bandas Q. O mesmo efeito pode ser observado na emissão correspondente. A pH 3 a banda de Soret apresenta o seu máximo a 444 nm e uma nova banda aparece a 659 nm. A emissão em estado estacionário observada a este pH é idêntica à emissão da TSPP em

soluções ácidas. Deste modo podemos concluir que em condições ácidas a ZnTSPP sofre uma perda acentuada do metal central e a emissão observada resulta do monómero do dianião da TSPP, embora não se possa excluir a possibilidade de ocorrência de alguma agregação da ZnTSPP protonada.

Os tempos de vida a pH 11 e em solução neutra de etanol mostram uma componente dominante correspondente à ZnTSPP que está de acordo com a reportada por outros autores (Richoux 130). Por outro lado, o tempo de vida registado a pH 3 excitando a 425 nm apresenta duas componentes. A origem destas emissões não pode ser identificada sem ambiguidades nas condições experimentais utilizadas. De qualquer forma, consideramos que a componente predominante com um tempo de vida de 2.43 ns é provavelmente devida à ZnTSPP ligeiramente protonada enquanto que a componente mais longa corresponderá à base livre protonada.

4.1.2 Estudos em sol-gel

Nas figuras seguintes são apresentados os espectros de absorção e de emissão ao longo do tempo de secagem do sol-gel. No caso desta porfirina só foram realizados estudos em matrizes com DMF.

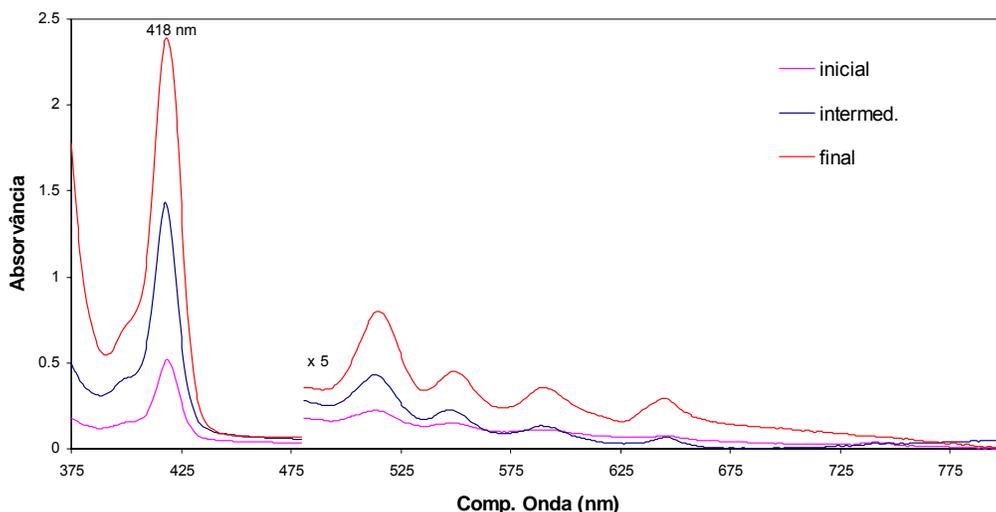


Figura 4.1.12 - Evolução dos espectros de absorção de TSPP em matrizes de sol-gel de TiO₂ com DMF.

O aumento da absorção é devido à diminuição das dimensões da amostra provocado pelo processo de secagem que, embora produza uma diminuição do percurso óptico que tenderia a diminuir a absorção também origina um aumento da concentração do fluoróforo nesse mesmo percurso sendo este último efeito de maior relevância. Esta estabilidade da absorção ao longo da secagem é corroborada pela emissão que também

registra apenas pequenas variações durante a secagem. Isso mesmo pode ser observado na figura seguinte:

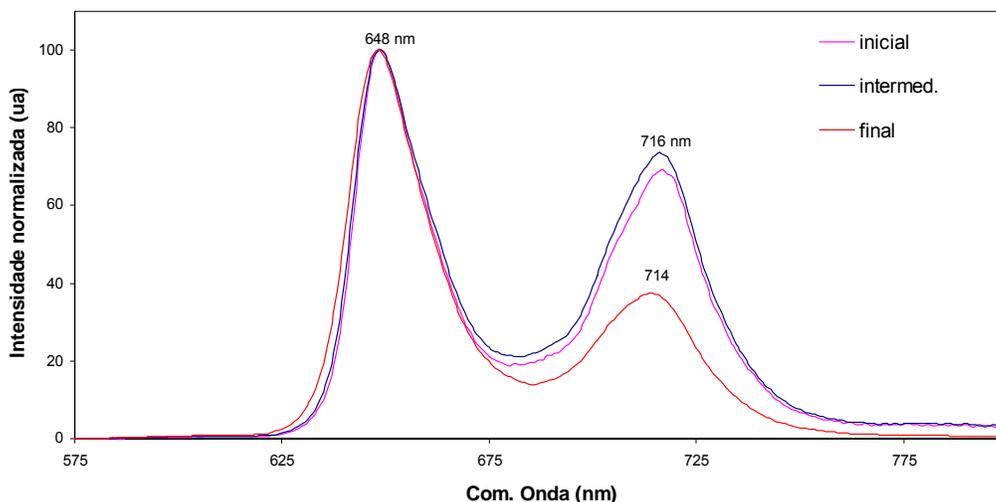


Figura 4.1.13 - Evolução dos espectros de emissão de TSPP em matrizes de sol-gel de TiO₂ com DMF.

Contudo, é possível extrair alguma informação importante acerca do meio onde a porfirina se vai situar, por comparação com os resultados obtidos em solução. De facto, a ocorrência da banda de Soret nos 419 nm no início aponta para presença de um meio semelhante ao DMF. Esta informação não é totalmente compatível com a retirada dos espectros de emissão iniciais onde as bandas I e II surgem nos 648 e 716 nm, respectivamente. Neste caso, o comportamento espectral é mais semelhante ao observado nas soluções de etanol. Atendendo a que a diferença de comprimento de onda onde os respectivos máximos ocorrem não é muito vincada (cerca de 3 nm), a variação na razão entre as intensidades das duas bandas de emissão adquire uma maior relevância. Como pode ser facilmente observado dos espectros de emissão, esta razão sofre uma variação acentuada durante a secagem passando de um valor inicial de 0.69 (próximo dos 0.73 do etanol) para um valor final de 0.37 (mais próximo dos 0.55 do DMF).

Os estudos das cinéticas de decaimento da fluorescência desta porfirina em sol-gel revelaram um decaimento semelhante ao observado em solução de etanol com duas exponenciais que evidenciaram o facto da TSPP se encontrar predominantemente sobre a forma de monómeros da base livre. A quase total ausência da forma ácida e da forma agregada resulta da presença de DMF que se mostra como fundamental para atenuar os efeitos quer do meio ácido quer da baixa solubilidade de alguns destes corantes nos solventes maioritários do sol-gel.

Tabela 4.2 - Tempos de vida obtidos para a TSPP e da ZnTSPP em sol-gel de TiO₂.

Amostra	λ_{exc}	τ_1	α_1	τ_2	α_2	τ_b	α_3	χ^2
TSPP	418			4.9±0.9	0.09	10.8±0.05	0.91	1.21
ZnTSPP	427	0.4±0.1	0.42	1.3±0.1	0.47	7.9±0.3	0.11	1.10

A utilização de concentrações mais elevadas da porfirina incorporada na matriz leva ao aparecimento das bandas características de agregação, como pode ser observado na figura seguinte referente ao espectro de absorção obtido.

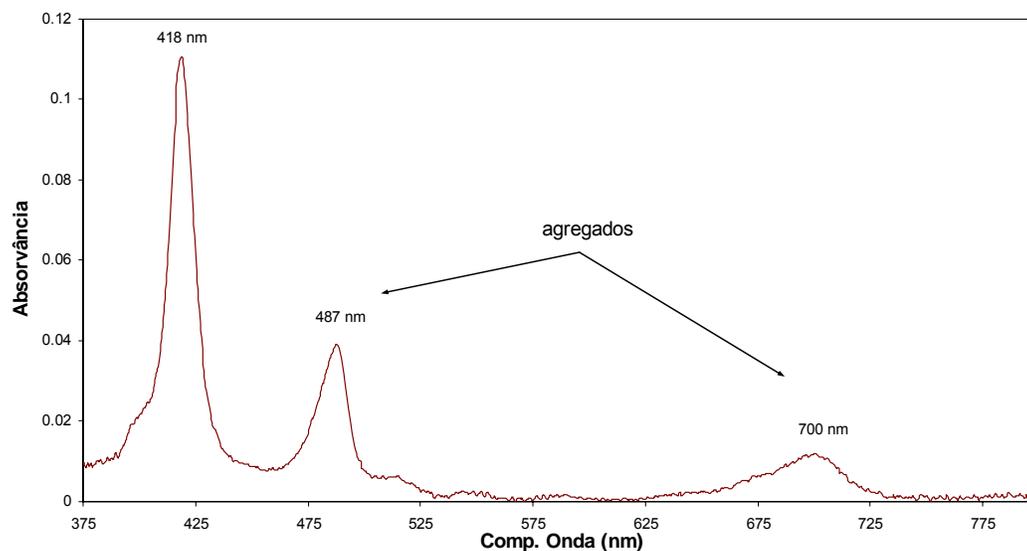


Figura 4.1.14 – Espectro de absorção da TSPP incorporada no sol-gel de TiO₂ evidenciando a presença de agregados do tipo J.

Estes agregados são do tipo J, ou seja os monómeros da porfirina na forma dianiônica $H_4^{2+}TSPP^{4-}$ agregam-se co-facialmente com um desvio entre o eixo do alinhamento e o eixo da molécula de modo a permitir uma menor distância entre os grupos sulfoxil, negativamente carregados, e os azotos do anel central, positivamente carregados. A comparação das larguras a meia altura das bandas de Soret do monómero e do agregado indicia que estamos na presença de agregados de baixa dimensão, o que era previsível dada a alta porosidade da matriz de sol-gel compartimentar a porfirina no seu interior.

O comportamento da ZnTSPP nas matrizes de sol-gel de TiO₂ é apresentado na Figura 4.1.15. Uma enorme diminuição da absorção da amostra durante o processo de secagem foi observada o que evidencia uma extensa decomposição da molécula de ZnTSPP. O espectro de emissão mostra as duas bandas desta porfirina, a 600 e 650 nm, acompanhadas de uma banda menor a 715 nm, que pode ser atribuída à forma agregada da TSPP protonada (H_4TSPP^{2-}). Esta é originária da forte desmetalização da porfirina de

zinco. A presença da base livre é confirmada através da análise dos decaimentos de fluorescência pela presença de uma componente mais longa (7.9 ns). Contudo, as duas componentes mais rápidas observadas (1.3 e 0.4 ns) são predominantes. Estas componentes são de difícil atribuição em face do processo de desmetalização podendo corresponder a diferentes tipos e ordens de agregados.

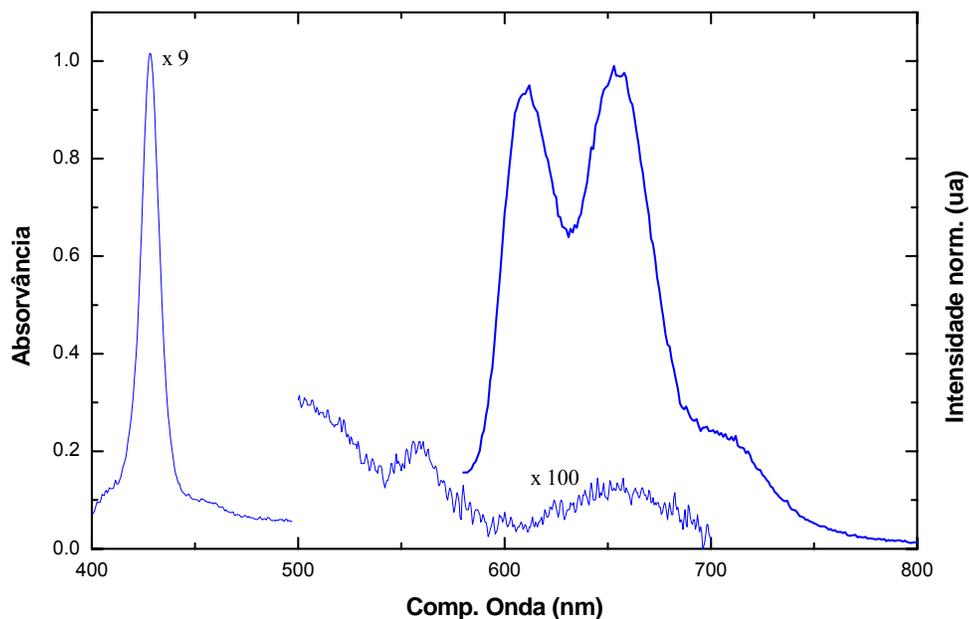


Figura 4.1.15 – Absorção e emissão da ZnTSPP em matrizes de sol-gel de TiO₂.

A comparação do comportamento desta porfirina em matrizes de sol-gel de TiO₂ com matrizes de SiO₂ revelou que nestas últimas a ZnTSPP encontra-se mais acessível a agentes externos, nomeadamente à exposição à amónia, o que pode ser justificado pela maior retenção de solventes observada nas amostras de SiO₂ que permitem uma maior interacção com o exterior enquanto que nas matrizes de TiO₂ a principal interacção ocorre com a própria matriz (Hungerford 109).

4.2 Porfirinas Não Metálicas Carboxiladas

Como foi anteriormente referido, os grupos substituintes das porfirinas estudadas no capítulo anterior (grupos sulfoxifenilo) não são considerados eficientes na ligação à matriz de TiO₂ e, como tal, a sua principal vantagem traduz-se numa melhor solubilidade em meio aquoso.

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo de duas porfirinas cujas características comuns são o facto de serem não metálicas, e possuírem grupos carboxílicos.

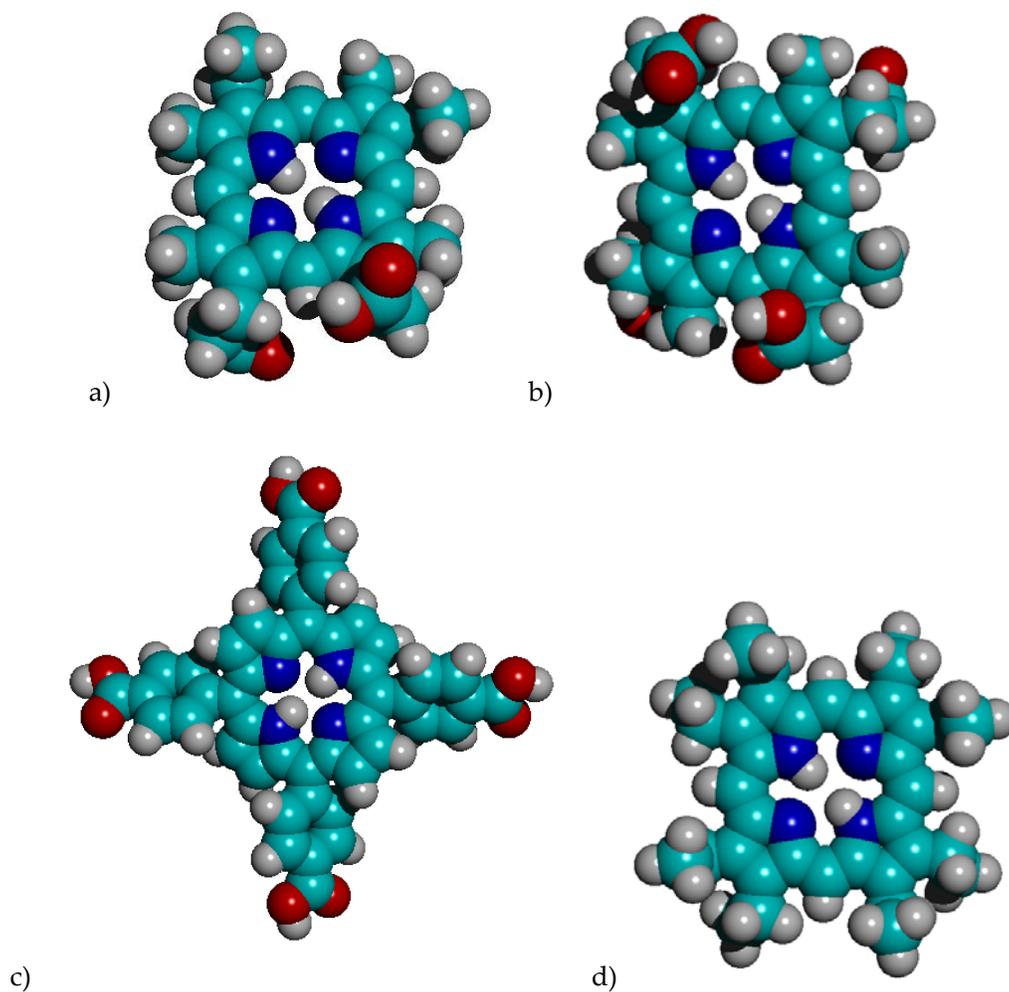


Figura 4.2.1 – Estrutura molecular da a) MP, b) CP, c) TCPP e d) OEP.

O interesse na incorporação de porfirinas carboxiladas em matrizes de sol-gel deriva fundamentalmente do facto de o grupo carboxilo ser apontado como o responsável pela boa adsorção que estes compostos apresentam em relação ao dióxido de titânio aumentando, deste modo, as possibilidades de interacção entre as duas entidades e potenciando processos de transferência de carga (Kalyanasundaram 38, Kay 131-132). Estes efeitos foram observados em compostos da família das protoporfirinas, nomeadamente no seu derivado hidrogenado, MP (figura 4.2.1 a)), que revelaram elevadas eficiências de fotocorrente quando em contacto com filmes de TiO_2 (Kay 131-132). A ausência de conjugação entre os grupos carboxilo e o sistema π do anel central da porfirina não parece afectar um possível mecanismo de injeção de electrões (Kay 131) bem como também foi reportada a independência deste processo em relação aos níveis de energia da porfirina relativamente aos da matriz (Tachibana 63). No trabalho aqui apresentado o sistema em estudo envolve matrizes sólidas de dióxido de titânio produzido através da técnica de sol-gel, contrariamente ao estudo realizado por Grätzel

(Kay 131-132) que envolve soluções coloidais produzidas utilizando dióxido de titânio em pó, P25. Além disso, também estendemos este estudo a outros derivados da protoporfirina como é o caso da CP, figura 4.2.1 b), terminando com um derivado tetra-carboxilado das meso-tetra-fenil-porfirinas, a TCPP (figura 4.2.1 c)).

Estes estudos foram realizados em solução e após incorporação em matrizes de sol-gel de TiO₂. No caso das soluções, estas foram realizados em etanol com concentrações baixas, da ordem de 10⁻⁶ M, enquanto que a acidificação foi obtida adicionando uma fracção de ácido clorídrico equivalente à utilizada na preparação do sol-gel. Os estudos noutros solventes foram efectuados quer por preparação directa de soluções das várias porfirinas no solvente quer por evaporação duma fracção da solução em etanol equivalente à utilizada na preparação do sol-gel, de forma a obtermos concentrações finais da ordem de 10⁻⁶ M, e posterior adição do solvente pretendido.

Foram também efectuadas medidas de anisotropia resolvida no tempo para amostras com as três porfirina. Os valores obtidos devem, porém, ser sempre analisados com extrema cautela dado que estamos na presença de um sistema muito complexo. O modelo utilizado pelo nosso programa de análise (DAS6 da IBH) apenas trata sistemas simples em que temos no máximo dois tempos de correlação de rotação presentes, que podem corresponder a duas espécies fluorescentes com simetria esférica, ou uma espécie com dois eixos de rotação, ou ainda a uma espécie em dois meios diferentes. No nosso caso, além das moléculas em estudo não possuem uma simetria esférica, revelando pelo menos dois eixos de rotação dos momentos dipolares, também temos presentes várias espécies (monómeros e agregados, livres ou ligados, neutros ou iónicos) que possuem comportamentos específicos em termos de rotação. Deste modo, os valores obtidos só podem ser considerados como correspondendo a valores médios apenas podendo ser analisados em termos comparativos quer com os tempos de vida dos decaimentos da sua fluorescência, quer com os valores obtidos para as diferentes porfirinas. Por estes factos, esta análise e comparação é efectuada num capítulo à parte nesta secção.

4.2.1 Mesoporfirina IX e Similares

O objecto principal de estudo neste sub-capítulo é a mesoporfirina IX, MP. São, contudo, apresentados também resultados obtidos referentes às porfirinas CP e OEP, para efeitos de comparação e melhor percepção dos resultados. Como o objectivo principal pretendido era a incorporação desta porfirina na matriz de sol-gel de TiO₂, um meio micro-heterogéneo que, além de ter incorporados diversos solventes, é preparado em meio ácido, tornou-se necessário investigar o efeito destes factores em solução principalmente no que concerne ao seu comportamento espectroscópico.

4.2.1.1 Estudos em Solução

A MP foi dissolvida em diferentes solventes com vista a ajudar a elucidar acerca da composição do interior das matrizes bem como das interações corante/suporte. Isto foi conseguido através da obtenção e análise dos espectros de absorção e de emissão da MP em diferentes solventes sendo analisada a relação entre os comprimentos de onda dos máximos de absorção para a banda de Soret e para as bandas Q, bem como do comprimento de onda do máximo de emissão, e a constante dielétrica e índices de refração do solvente utilizado.

Em geral o espectro de absorção da MP apresenta nos espectros de absorção, além da usual banda de Soret, uma estrutura para as bandas Q do tipo *etio*. O comprimento de onda da banda de Soret apresenta variações com o solvente que quase se poderiam considerar independentes do solvente. A água a MP apresenta muito baixa solubilidade o que se traduz numa absorção e emissão apenas residuais.

Da análise do comportamento nas bandas Q podemos verificar que no caso do ciclohexano, a sua estrutura é semelhante à que ocorre em soluções alcoólicas acidificadas (ver Figura 4.2.11). Embora a solubilidade neste solvente seja bastante baixa tal como na água, o que poderia apontar para a presença de agregados, o seu comportamento espectral parece indicar que algo de diferente se forma nos dois casos.

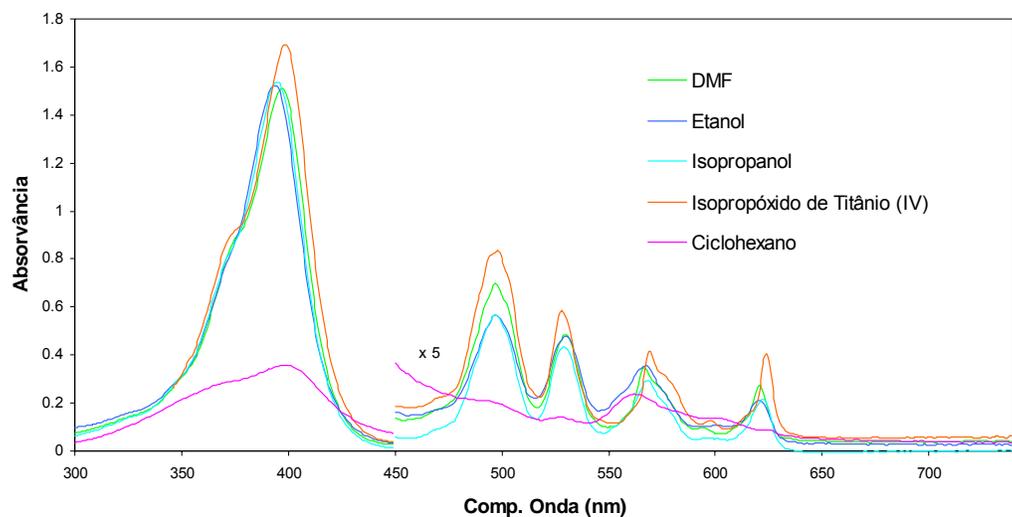


Figura 4.2.2 – Espectros de absorção da MP nos solventes utilizados na produção das matrizes de sol-gel de TiO₂.

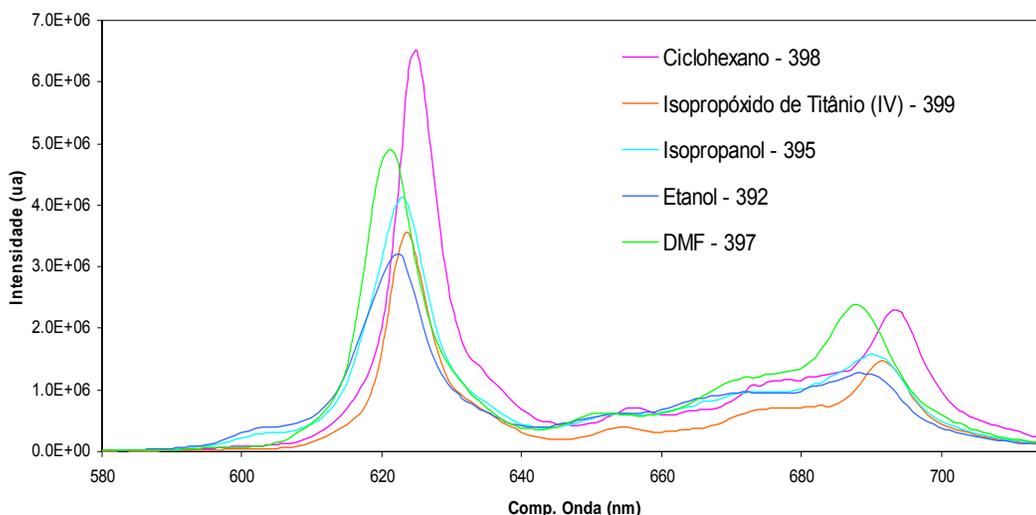


Figura 4.2.3 – Espectros de emissão normalizados em relação à absorção da MP em diferentes solventes

Quanto ao comportamento da sua emissão, da análise do comprimento de onda onde ocorre o seu máximo podemos novamente observar uma dependência muito ténue em relação ao solvente, com a excepção novamente da água. Corrigindo os valores de emissão usando os valores das absorções podemos verificar que os maiores rendimentos quânticos são atingidos nos solventes apolares como ciclohexano enquanto que nos componentes do sol-gel é no DMF que aparenta possuir o maior rendimento quântico.

Foi utilizado inicialmente o modelo proposto por vários autores (42, 133-135) para quantificar os desvios nos comprimentos de onda de absorção e de emissão em relação aos valores no vazio, modelo este que inclui os efeitos de redistribuição dos electrões bem como de reorientação dos dipolos, onde os termos quadráticos foram desprezados, e que se traduz pelas equações:

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{sol}^{abs} - \bar{\nu}_{vac}^{abs} = C_1 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + C_2 \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad \text{eq. 4.1}$$

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{sol}^{fluor} - \bar{\nu}_{vac}^{fluor} = C_1 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + C_2^{fluor} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad \text{eq. 4.2}$$

Nestas equações n e ϵ representam o índice de refração do solvente e a sua constante dielétrica, respectivamente, e C_1 e C_2 são constantes. Da conjugação destas duas equações obtemos a relação de Mataga-Lippert (133, 134):

$$\Delta \bar{\nu}_{abs} - \Delta \bar{\nu}_{fluor} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\Delta\mu^2}{hcR^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad \text{eq. 4.3}$$

Neste caso R representa o raio da cavidade enquanto que $\Delta\mu = \mu_g - \mu_e$ corresponde à diferença entre os momentos dipolares do estado fundamental e do estado excitado.

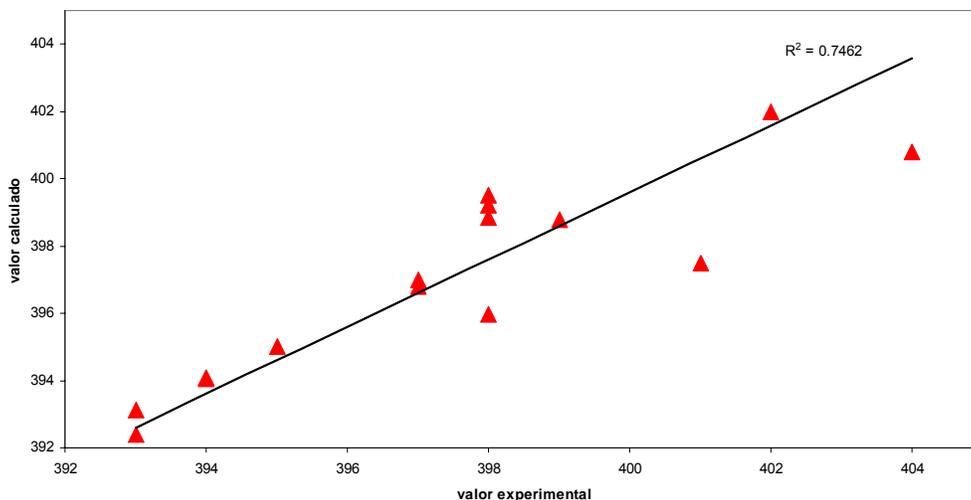


Figura 4.2.4 – Representação gráfica dos valores medidos e calculados segundo a equação 4.1 para os desvios da banda de Soret.

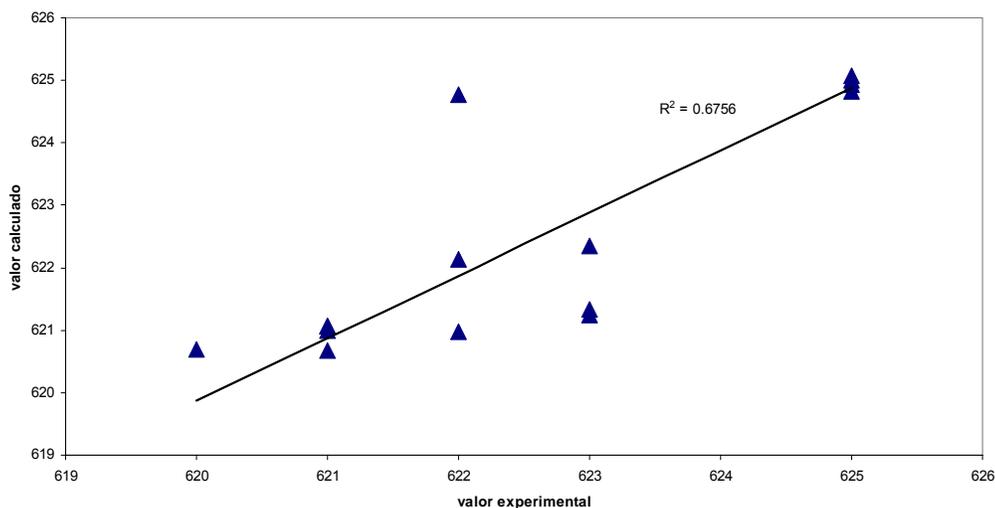


Figura 4.2.5 – Representação gráfica dos valores medidos e calculados segundo a equação 4.2 para os desvios da banda de emissão nos 623 nm.

Nos gráficos da Figura 4.2.4 e da Figura 4.2.5 são apresentados os desvios entre os valores experimentais dos comprimentos de onda dos máximos de absorção e de emissão, e os valores teóricos obtidos através do cálculo das constantes C_1 , C_2 e \bar{v}_{vac}^{abs} , que melhor ajustam este conjunto de pontos experimentais às equações 4.1 e 4.2. Podemos verificar que, embora no caso dos dados referentes à absorção este modelo apresente resultados ligeiramente melhores, mesmo assim este modelo parece não se adequar totalmente ao

sistema em análise. A aplicação da equação de Mataga-Lippert (equação 4.3) não foi tentada devido ao facto dos desvios de Stokes entre a banda I e a primeira banda de emissão serem demasiado pequenos.

Deste modo, o passo seguinte será investigar a influência de cada um dos factores responsável pelos desvios espectrais individualmente. A representação gráfica dos comprimentos de onda dos máximos quer da absorção quer da emissão em função da constante dielétrica, ϵ , i.e. considerando a redistribuição dos dipolos, mostram uma fraca correlação entre ambos, embora um pouco melhor para o caso da emissão.

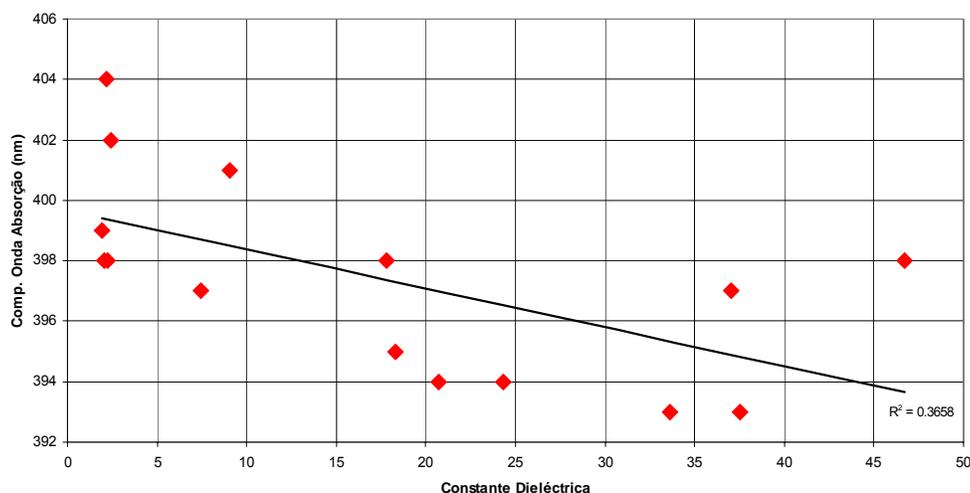


Figura 4.2.6 – Variação do comprimento de onda da banda de Soret em função da constante dielétrica do solvente.

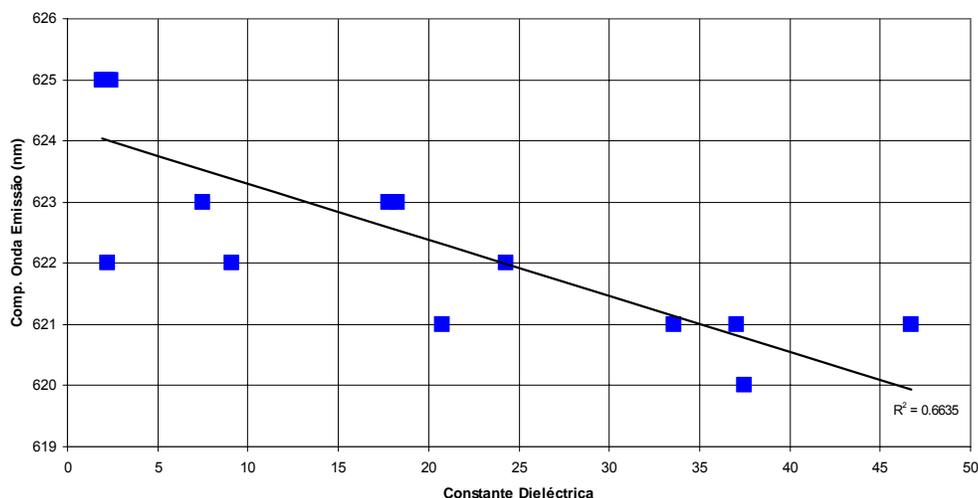


Figura 4.2.7 – Variação do comprimento de onda da emissão em função da constante dielétrica do solvente.

A representação gráfica da relação entre a energia das diferentes bandas de absorção e de emissão e a função $(n^2-1)/(2n^2+1)$, que se relaciona directamente com a redistribuição de electrões, é apresentada na figura seguinte. Estes gráficos mostram que a banda de Soret sofre um desvio para comprimentos de onda menores com o aumento da função de uma maneira razoavelmente linear (um gradiente negativo de 8.4×10^3 foi obtido). No caso dos ajustes das energias das bandas Q em relação à função do índice de refração são obtidas, à primeira vista, piores correlações do que a que se observou para a banda de Soret. Contudo se forem excluídos da análise os dois solventes apróticos, DMF e DMSO, então podem ser observadas tendências razoáveis para todas as bandas, com a excepção da banda III. Os gradientes negativos apresentados para as bandas I, II e IV são 2.7, 2.5 e 2.9×10^3 , respectivamente, embora deva ser salientado que o relativamente baixo desvio observado levam a que erros relevantes sejam esperados (da ordem de $\pm 0.5 \times 10^3$). O facto de se obterem melhores ajustes quando os solventes apróticos são excluídos pode ser indicativo de interacções entre estes solventes e os átomos de azoto do anel central da porfirina. Por outro lado, a baixa correlação apresentada pela banda III em relação à função do índice de refração é explicada por Gurinovich (39) como sendo consequência de esta resultar de uma transição diferente para a banda I. Os nossos dados não mostram diferenças significativas entre as bandas de absorção I, II e IV.

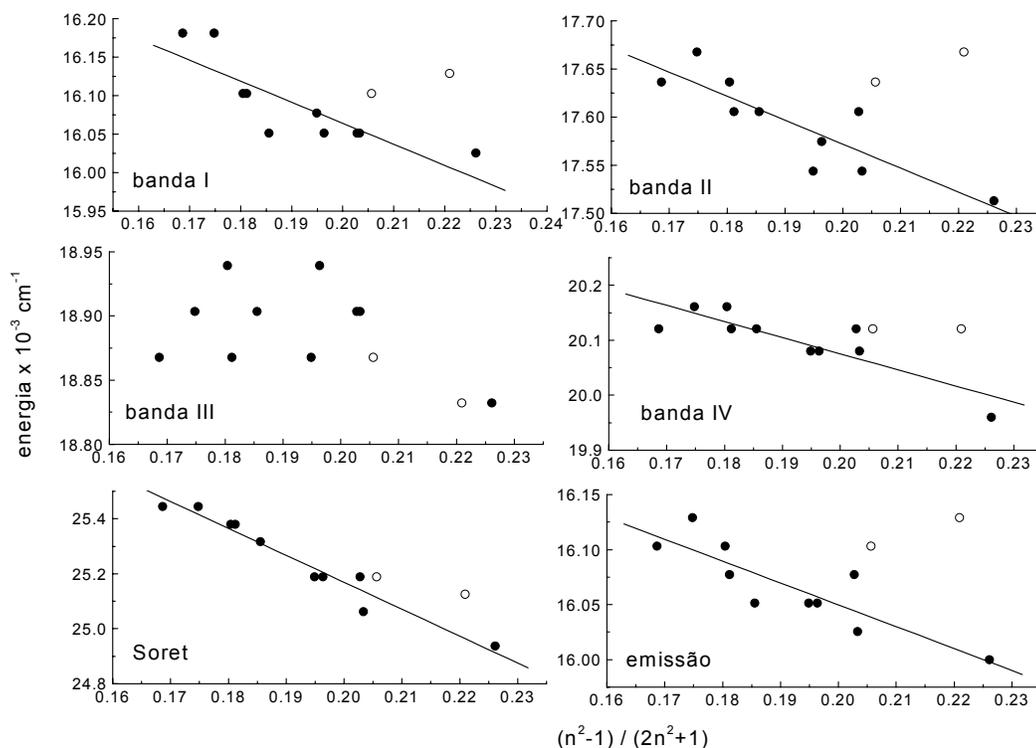


Figura 4.2.8 – Energia das bandas de absorção (Soret e Q) e de emissão (de maior energia) versus função do índice de refração. Nos ajustes foram excluídos o DMF e o DMSO (◦ na figura).

Da comparação do comportamento das quatro bandas Q com a banda de Soret nos diversos solventes, Figura 4.2.9, são obtidos gradientes menores do que a unidade o que indica uma menor dependência destas em relação ao solvente. Um tratamento semelhante foi apresentado para a MP metálica de estanho (IV) (Chen 136) com resultados comparáveis. Contudo, os gradientes por nós obtidos são menores não tendo sido encontradas diferenças significativas entre as bandas estudadas, se excluirmos a banda III (0.25, 0.21 e 0.25 para as bandas IV, II e I, respectivamente).

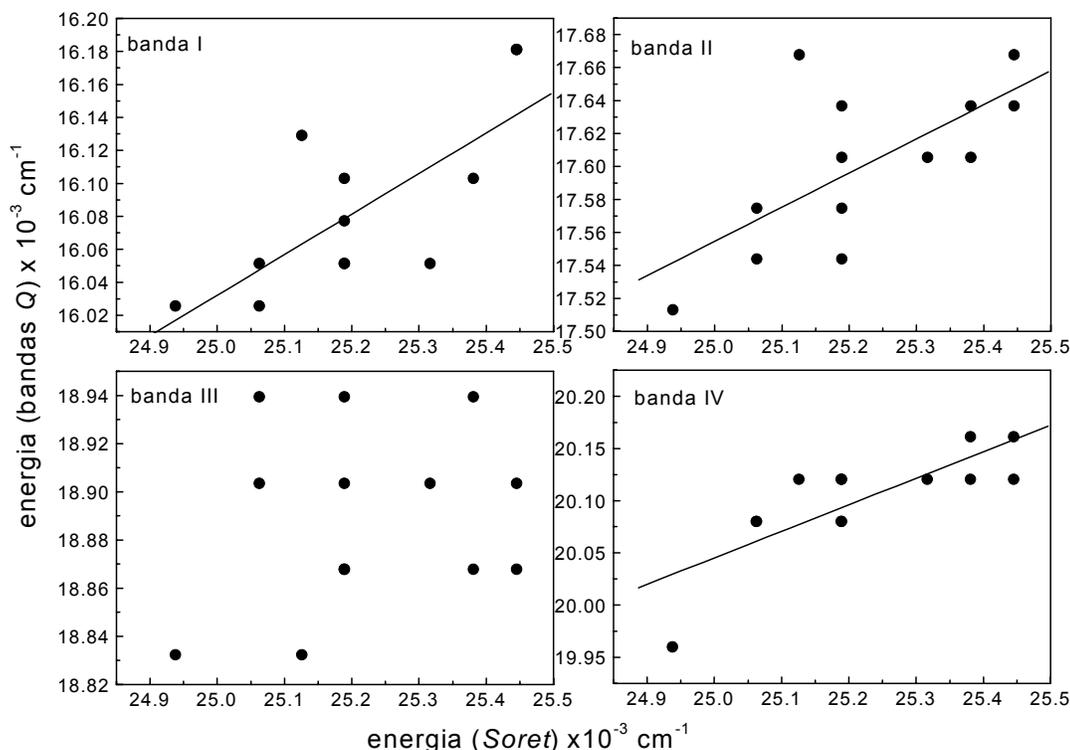


Figura 4.2.9 – Representação gráfica das energias das bandas Q versus a energia da banda de Soret.

A emissão de fluorescência foi também observada dado que a posição do pico foi anteriormente apontado como sensível ao meio e utilizado para monitorizar a incorporação da MP em membranas (Kępczyński 137). Com o conjunto de solventes utilizado obtivemos desvios de cerca de 5 nm no máximo de emissão cuja tendência se revelou semelhante à obtida para as bandas de absorção (excepto para a banda III).

A análise do comportamento espectral da MP foi, por fim, analisada relativamente à escala de polaridade de solventes ET(30). Esta escala foi desenvolvida por Dimroth e Reichardt baseando-se na transição energética da banda solvatocrômica de absorção de maior comprimento de onda dum betaína (Reichardt 138). O solvatocromismo resulta da influência sobre as diferenças energéticas entre o estado fundamental e o estado excitado do corante produzidas pela sua interação com o solvente e que se traduz em desvios nas

suas bandas de absorção e de emissão. Esta escala distingue-se de outras escalas de polaridade pela inclusão dos efeitos resultantes da formação de pontes de hidrogénio. A estabilização do estado fundamental do ET(30) através de pontes de hidrogénio com o solvente provoca um aumento do desnível de energia entre a orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO) e a orbital não ocupada de menor energia (LUMO) originando um desvio para menores comprimentos de onda da sua absorção.

Esta escala também já foi utilizada na análise do comportamento de ftalocianinas (Weitman 139).

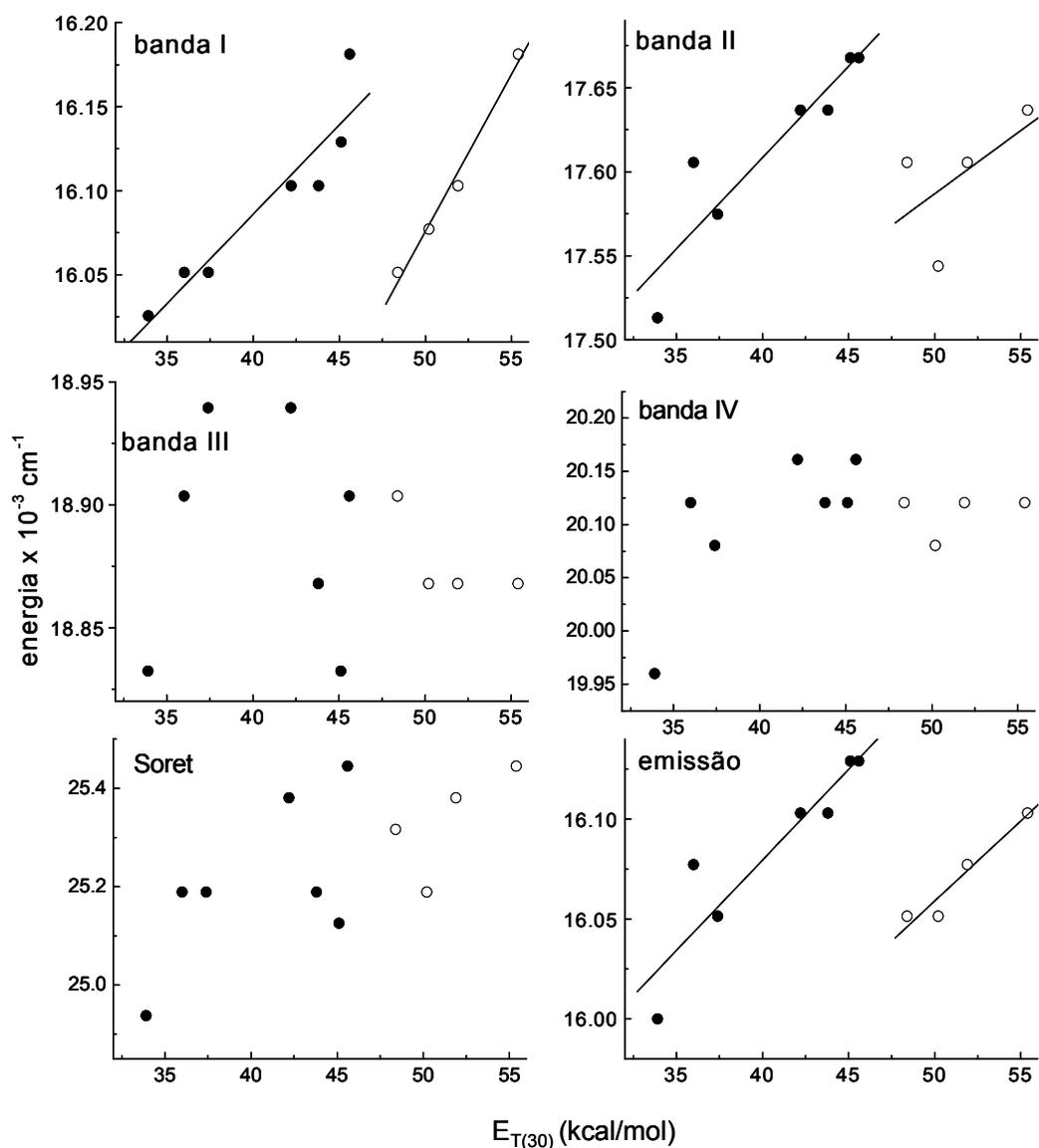


Figura 4.2.10 – Dependência dos comprimentos de onda dos máximos de absorção e de emissão na escala ET(30) onde os \circ representam os álcoois.

Como resultado desta análise podemos verificar, novamente, diferenças de comportamento entre as diferentes bandas de absorção. Neste caso a banda III e a banda de Soret não apresentam qualquer correlação em relação a esta escala enquanto que a banda IV não parece ser afectada pela alteração do solvente. Contudo as bandas I e II bem como a emissão apresentam comportamentos muito semelhantes que são afectados pela utilização de álcoois como solvente. Podemos verificar graficamente que os resultados apresentados para estes solventes que contém grupos OH seguem uma tendência totalmente à parte dos restantes solventes, apresentando declives semelhantes excepto para a banda I que é aproximadamente o dobro) e, novamente, demonstram a sensibilidade da MP à presença (ou ausência) de protões.

Foram medidos os tempos de vida de fluorescência em alguns destes solventes tendo-se obtido os resultados apresentados na tabela seguinte.

Tabela 4.3 – Dados espectroscópicos da mesoporfirina IX em diversos solventes.

MesoPorf. IX	$\lambda_{\text{máx}} \text{ abs. (nm)}^{(a)}$	$\lambda_{\text{máx}} \text{ em. (nm)}^{(b)}$	$\tau \text{ (ns)}^{(c)}$
Etanol + NH ₃	395 (495, 530, 567, 620)	622, 689 (654, 670)	12.7 (1.00)
Etanol	=	622, 689 (598, 654, 670)	7.1 (0.15), 12.4 (0.85)
Etanol + HCl	389 (529, 559, 601)	603, 664	7.0 (0.70), 12.5 (0.30)
Etanol + + HCl	404 (551, 592)	595, 654	2.7 (0.87), 6.5 (0.13)
Isopropanol	395 (497, 529, 568, 623)	623, 690 (665, 671)	13.15 (1.00)
DMF	397 (496, 530, 566, 619)	621, 688 (651, 672)	15.3 (1.00)
Água pH=5			0.3 (0.63), 0.6 (0.37)

É de salientar o tempo de vida mais longo obtido em DMF que atinge os 19.4 ns quando parte do oxigénio é removida da solução através de arrastamento por azoto. Em etanol nota-se desde logo a presença de espécies protonadas indicado pela componente mais rápida do decaimento, 7 ns. Por fim, em água existe a possibilidade de se formarem agregados o que corresponderia a tempos mais curtos como o registado, 0.3 e 0.6 ns.

De seguida procedeu-se à análise do comportamento desta porfirina em etanol e água, variando o pH da solução.

As figuras 8 e 9 representam os espectros de absorção e de emissão obtidos em solução de etanol quando o pH da mesma foi alterado através da adição de ácido clorídrico (HCl 37%).

^(a) Banda de Soret (bandas Q).

^(b) Bandas α e β (bandas satélite).

^(c) Tempos de vida (intensidades relativas normalizadas à unidade).

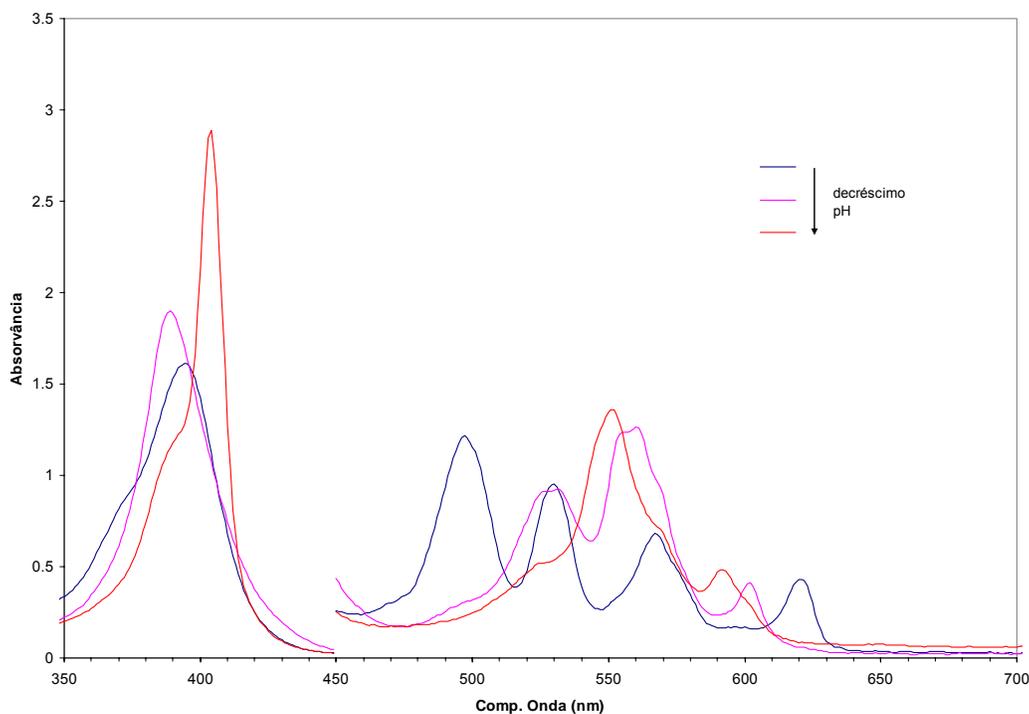


Figura 4.2.11 - Espectro de absorção da Mesoporfirina IX em etanol variando o pH.

Na banda de Soret é possível detectar a evolução da presença de três espécies em solução. Em etanol puro o espectro de absorção aparece com o seu máximo a 394 nm que corresponde à prevalência da espécie neutra em solução. No entanto já é possível detectar a presença em equilíbrio de, pelo menos uma das formas protonadas. Este facto deve-se ao carácter ligeiramente ácido do etanol. A adição de pequenas quantidades de ácido provoca a diminuição desta banda passando a ser dominante a banda centrada a 389 nm que deverá corresponder à primeira protonação dos azotos do interior do anel pirrólico. A posterior adição de mais ácido leva a uma diminuição desta segunda banda com o aparecimento de uma nova banda a 403 nm, banda esta correspondente à segunda protonação dos azotos interiores.

É interessante verificar que a intensidade relativa da banda correspondente ao monómero diminui aquando da formação do catião mas parece manter-se razoavelmente estável na formação da espécie dicatiónica evidenciando mesmo algum incremento na fase final, Figura 4.2.12. Na minha interpretação este comportamento deriva da formação de estruturas agregadas, provavelmente dímeros, cujo comprimento de onda onde ocorre o seu máximo de absorção se situa próximo do verificado para o monómero. Para corroborar esta interpretação podemos salientar o ligeiro desvio na posição da banda, passando de 394 nm para 395 nm, acompanhado de alargamento, além da formação de

agregados a partir de espécies protonadas ter sido referido por outros autores como um processo habitual nas porfirinas (Akins 74).

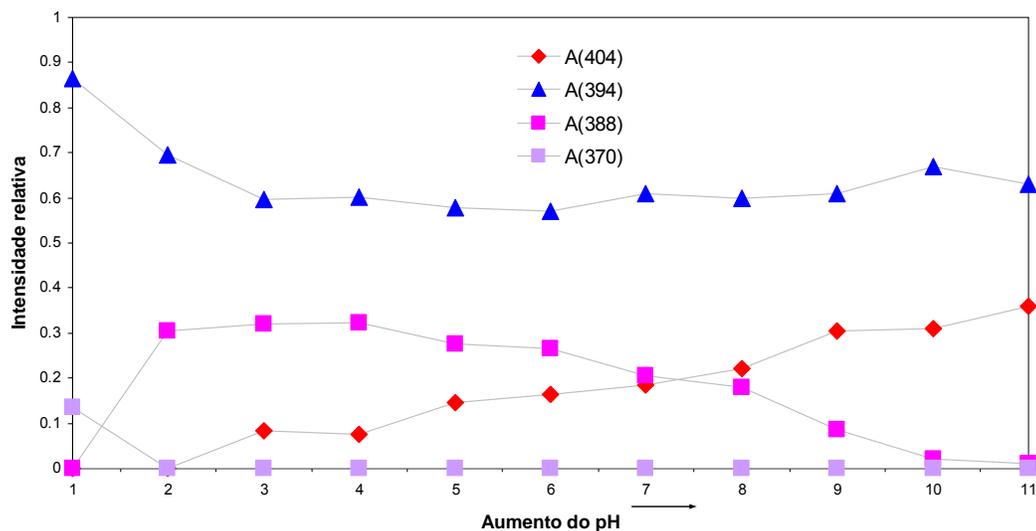


Figura 4.2.12 – Análise da região de Soret da MP em etanol com a adição de ácido.

Esta evolução da espécie neutra para as espécies iônicas também pode ser acompanhada nas bandas Q que apresentam porém uma estrutura de análise muito mais complexa. Porém podemos salientar o desaparecimento da estrutura com quatro bandas típica das porfirinas de hidrogênio surgindo uma estrutura com três bandas inicialmente centradas nos 525, 559 e 601 nm como resultado duma primeira protonação que, após segunda protonação, passam a uma banda a 551 nm com um satélite a 568 nm, e outra a 592 nm, embora ainda sejam visíveis indícios das bandas correspondentes à primeira protonação o que indica a provável existência de um equilíbrio entre as diferentes espécies. Estes resultados estão de acordo com o comportamento referido por K. Smith (146).

O espectro de emissão em etanol desta porfirina, Figura 4.2.13, apresenta duas bandas principais situadas a 622 e 699 nm e bandas menos intensas a cerca de 654 e 674 nm todas correspondentes à espécie monomérica neutra, enquanto que a cerca de 600 nm aparece a banda associada à primeira protonação. A adição de ácido leva numa primeira fase ao desvio destas duas bandas principais para comprimentos de onda menores, 604 e 665 nm, havendo ainda a registar uma inversão na intensidade relativa das duas bandas. De igual modo, aparentemente regista-se uma diminuição da riqueza estrutural apresentada na emissão. Todas estas alterações podem ser atribuídas à primeira protonação. A posterior adição de mais ácido origina a segunda protonação do anel pirrólico levando a novo desvio para comprimentos de onda menores, 595 e 654 nm, das duas bandas de emissão.

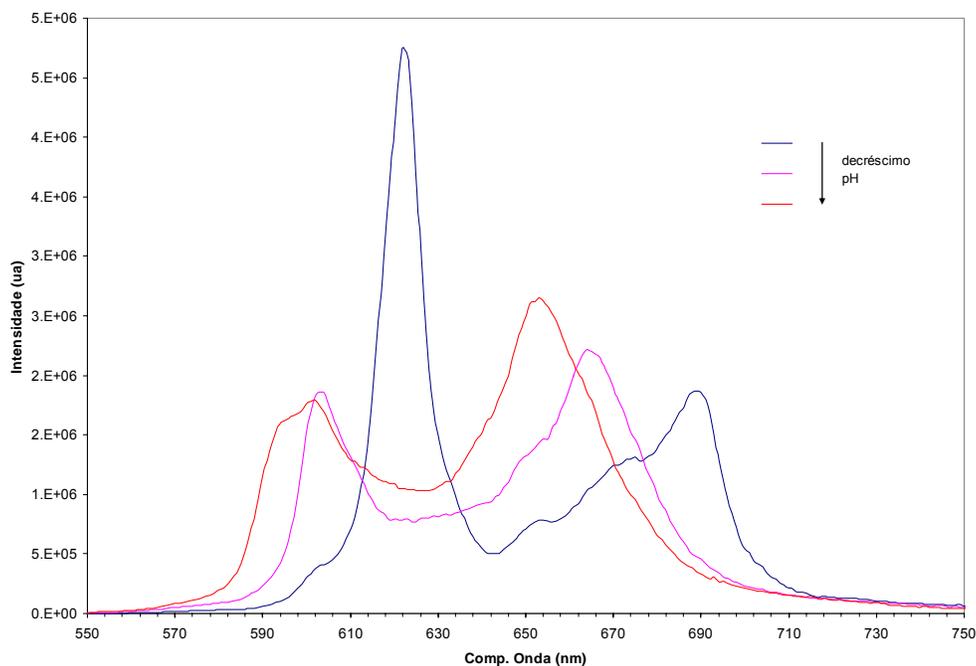


Figura 4.2.13 - Espectro de emissão da Mesoporfirina IX em etanol variando o pH.

Esta evolução das espécies em solução também é claramente observável nos dados referentes aos decaimentos de fluorescência que são apresentados na figura 10 sob a forma de um gráfico com a evolução das cinéticas dos decaimentos de fluorescência à medida que se passa de uma solução neutra para soluções progressivamente mais ácidas.

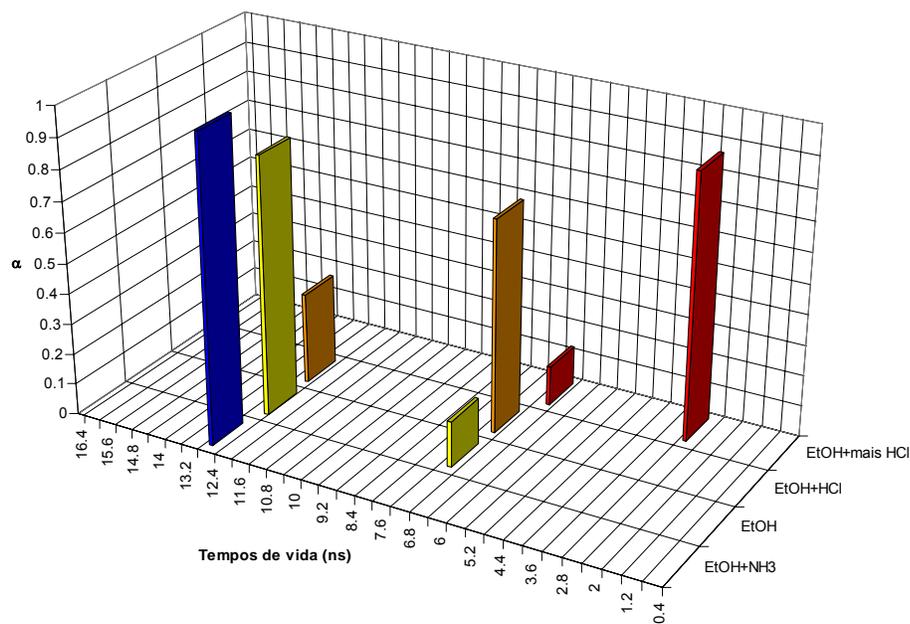


Figura 4.2.14 – Gráfico dos tempos de vida da Mesoporfirina IX em etanol variando o pH.

Na solução neutra o decaimento da fluorescência é monoexponencial com um tempo de vida de 12.7 ns que corresponderá à espécie neutra. Para a solução em etanol puro surge uma componente mais curta, cerca de 7 ns, de menor peso, que deverá corresponder à primeira protonação do anel. Uma primeira adição de ácido leva à inversão do peso relativo das duas componentes passando a de menor tempo de vida a ser mais importante enquanto que a adição de mais ácido leva ao desaparecimento da componente com um tempo de vida de 12,7 ns o que indicia uma completa primeira protonação do anel começando simultaneamente a surgir uma nova componente ainda mais curta, cerca de 2.7 ns, correspondente à segunda protonação (formando-se assim o dicatión), que rapidamente passa a componente com maior peso relativo. Outros estudos (Chirvony 140) com porfirinas não metálicas protonadas, neste caso com a H_4OEP^{2+} , revelaram serem necessárias duas componentes (de 1.5 ns e 3.3 ns) para ajustar os decaimentos. Nesse estudo a desactivação do estado singlete era afectada pela conformação não planar da forma diácida, com uma contribuição não radiativa a ocorrer via pontos de funil. Esta componente de cerca de 1.5 ns nunca foi observada em solução podendo esta facto estar relacionado com os diferentes grupos substituintes ou com o solvente utilizado. Contudo já surgiu no decorrer deste trabalho com a MP em matrizes de sol-gel finais e com a Mesoporfirina IX di-éster em etanol. Como esta última evidenciou uma baixa solubilidade em etanol enquanto que a primeira se encontrava em elevada concentração no meio, atribuímos esta componente à presença de agregados de elevada ordem.

A análise destes dados permite-nos identificar com bastante precisão a coexistência de três espécies distintas desta porfirina em solução com equilíbrios dependentes do pH da solução. Estas três espécies resultam em características espectrais e decaimentos mono-exponenciais da fluorescência diferentes que resultam sobretudo pelo facto da colocação de carga no centro do anel pirrólico provocar uma alteração na planaridade da molécula. Segundo vários autores (Chirvony 140, Gentemann 141) algumas das diferenças produzidas pela alteração da estrutura planar de moléculas como as porfirinas traduzem-se em: desvios para maiores comprimentos de onda das bandas de absorção dos estados electrónicos fundamentais; aumento dos desvios de Stokes, entre a fluorescência e a banda de absorção de maior comprimento de onda; perda de estrutura nos espectros de emissão acompanhado com a presença de bandas mais largas; e redução dos rendimentos quânticos de fluorescência acompanhados de diminuição dos tempos de vida dos estados excitados $S_1(\pi,\pi^*)$ devida sobretudo a um aumento nos processos de conversão interna.

No presente caso podemos registar que embora algumas destas alterações estejam presentes, nomeadamente no caso da diminuição da estrutura do espectro de emissão, na diminuição do rendimento quântico e do tempo de vida de fluorescência, outras

alterações nem sempre corroboram a possibilidade de estarmos presente uma alteração conformacional originada pela protonação. Assim, aquando da primeira protonação dá-se um desvio da banda de Soret para um menor comprimento de onda, 394 para 389 nm em vez do esperado aumento, o que já se observa na segunda protonação. Por outro lado não se verifica um aumento do desvio de Stokes que se situa sempre por volta de 1 nm. A adição de base (NH_3) à solução anteriormente acidificada reverteu o processo voltando a observar-se a forma neutra da porfirina.

Com vista a uma melhor compreensão dos processos de interacção com o solvente e com a matriz foram efectuadas algumas medidas de absorção transiente usando equipamentos da Universidade de Lund. Os estudos efectuados debruçaram-se fundamentalmente sobre o comportamento em solução, e, posteriormente, na presença de dióxido de titânio quer sobre a forma de blocos de sol-gel quer através da preparação de filmes partindo de soluções coloidais, por um processo de deposição, evaporação e cozimento. Na Figura 4.2.15 são apresentadas as cinéticas das absorções transientes observadas para a mesoporfirina IX em DMF e em etanol onde a porfirina foi colocada nos dois níveis de protonação, base livre a dicatão. Estas três condições reflectem as possíveis ambientes onde a porfirina se pode situar no sol-gel. A excitação das amostras (pump) foi feita a 400 nm sendo a absorção observada nos comprimentos de onda (probe) de 500, 580, 650 e 700 nm.

Numa primeira análise das cinéticas registadas podemos verificar comportamentos muito diferentes nos três ambientes e se as diferenças entre a porfirina na forma base livre e na forma protonada são facilmente explicáveis e esperadas dado o facto de estarmos na presença de duas espécies distintas com diferenças significativas dos seus espectros de absorção, no caso da solução básica de etanol e da solução de DMF o esperado seria terem comportamentos em tudo semelhantes. De facto os seus comportamentos são bastante semelhantes na maior parte dos comprimentos de onda observados excepto a 650 nm onde surgem algumas diferenças.

Analisando em detalhe as cinéticas obtidas para cada comprimento de onda podemos concluir que no caso da bombeamento com 500 nm as espécies sob a forma de base livre têm uma das suas bandas Q situadas cerca deste comprimento de onda. Desta forma, será de esperar que com o despovoamento do estado fundamental se observe uma diminuição da absorção neste comprimento de onda. No caso da espécie protonada observa-se, pelo contrário, um aumento da sua absorção, consistente com a formação do estado excitado, que perdura durante um tempo da ordem das centenas de picossegundos revelando, simultaneamente, uma tendência para aumentar com tempos longos.

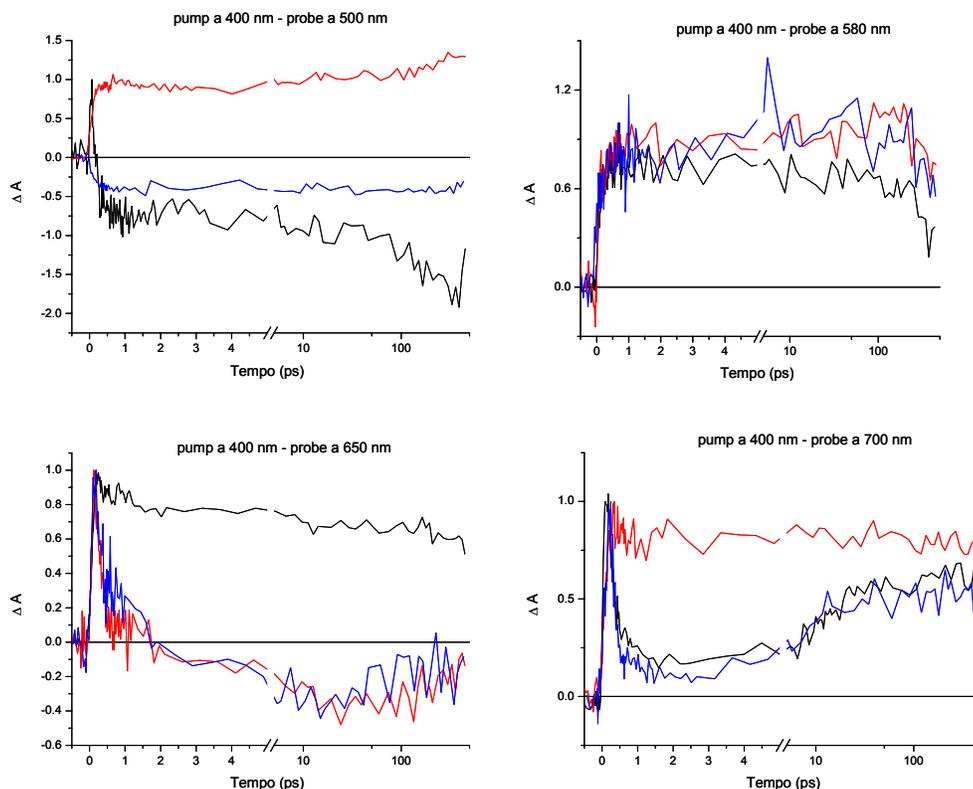


Figura 4.2.15 – Cinéticas da absorção transiente para a mesoporfirina IX em etanol ácido (vermelho), etanol básico (azul) e DMF (preto).

No caso do bombeamento a 580 nm todas as espécies se comportam de igual modo, ou seja, regista-se neste comprimento de onda uma absorção dos estados excitados quer da base livre quer da espécie protonada, estado este que perdura durante toda a escala de tempos observada (até 500 ps).

A 650 nm verifica-se um desvio entre o comportamento para a porfirina em etanol, básico ou ácido, comparativamente com o que ocorre em DMF. De facto em DMF observa-se um aumento da absorção que deve provavelmente ser devido à formação do seu estado excitado e que, novamente, perdura durante toda a escala de tempos. Este aparecimento também pode ser observado nas outras soluções, porém quer em etanol quer em etanol acidificado esse estado decai muito mais rapidamente do que em DMF, indiciando um claro despovoamento deste estado. Este comportamento poderá indicar também a presença de pequenas quantidades de dianião na solução básica cujo comportamento esperado, em termos de absorção, será semelhante ao do dicatião (Smith 146). Em ambas as soluções de etanol, após o decaimento dá-se uma evolução para valores negativos de absorção que indiciam a emissão de fluorescência que ocorre nesse comprimento de onda, com posterior recuperação do estado fundamental.

Por fim, com o bombeamento a 700 nm observa-se novamente um comportamento semelhante entre as duas soluções onde a base livre se encontra presente, em DMF e em etanol básico. Nestes dois casos após a excitação observa-se a formação do estado excitado cuja cinética é muito mais lenta no caso da solução de etanol acidificado.

Do estudo em água resultaram os espectros de absorção e de emissão apresentados nas duas figuras seguintes. Atendendo à baixa solubilidade desta porfirina em água, optou-se por proceder à evaporação quase total de uma fracção da solução em etanol sendo posteriormente adicionada a água. Foi estimado que a solução final continha uma quantidade de etanol consideravelmente inferior a 0.5% do volume total. Deste modo, pode ser desprezada a presença de vestígios do solvente etanol na solução final. As variações de pH foram obtidas a partir da adição de pequenas quantidades de HCl 37%, usando um medidor de pH para aferir.

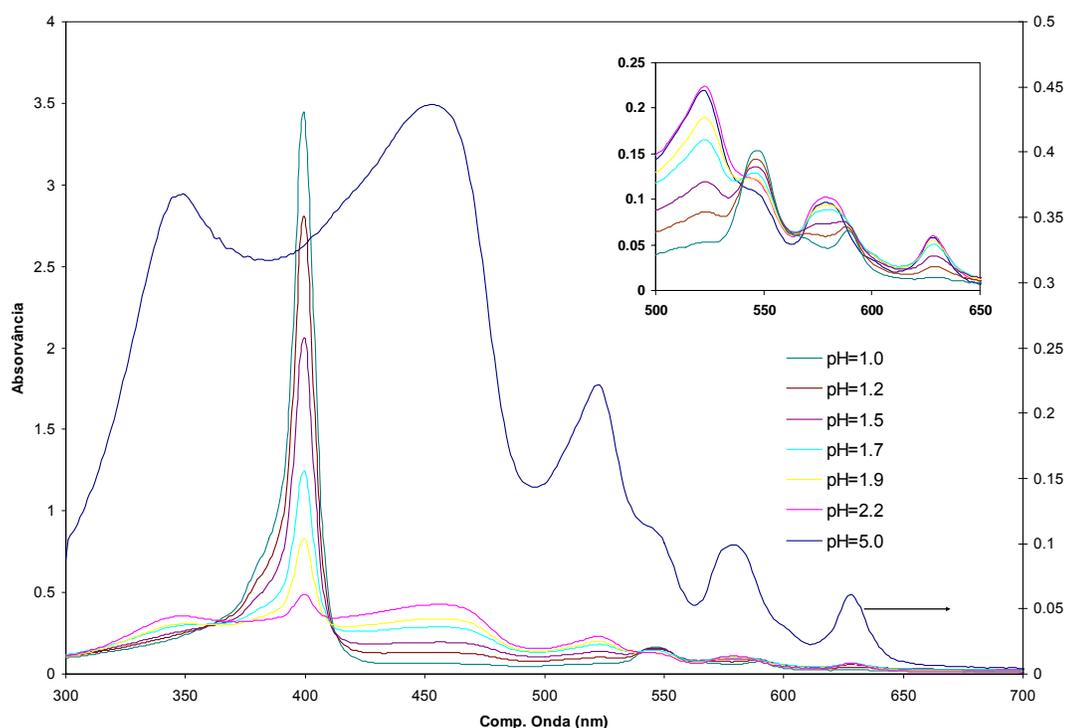


Figura 4.2.16 - Espectro de absorção da Mesoporfirina IX em água variando o pH.

A solução aquosa inicial (pH= 5.0) apresenta na absorção duas bandas largas correspondentes à porfirina agregada e cujos máximos se situam nos 349 e nos 452 nm. Na zona das bandas Q é de salientar a presença de três bandas, a 521 nm com um ombro a 547 nm, a 579 e a 628 nm. Comparando este espectro com o obtido por Zimmermann para a β -tetraetil-tetrapiridinil-porfina (Zimmermann 79) podemos concluir que estamos na presença de acoplamentos excitónicos entre os momentos dipolares B e Q da MP que se

traduzem, segundo este autor, numa transferência de intensidade entre as regiões correspondentes às bandas B e Q.

Os espectros de absorção mostram claramente alterações nestas bandas com a diminuição do pH, revelando dois pontos isobésticos a 539 nm e a 563 nm. Com a diminuição do pH podemos destacar uma diminuição gradual das bandas anteriormente assinaladas, indicando a ocorrência de desagregação, aparecendo a banda associada ao dicatão nos 399 nm enquanto que as bandas Q associadas surgem a 547 (com um ombro a 566 nm) e 589 nm, valores próximos dos 551 e 592 nm registados em etanol. Esta alteração pode, deste modo, ser atribuída à desagregação da MP na solução passando fundamentalmente à forma de dicatão para os valores de pH mais baixos, não sendo no entanto de excluir a eventual presença do catião durante a diminuição do pH.

Um novo aumento do pH através da adição de NH_3 originou a precipitação da porfirina o que levou a uma diminuição drástica da concentração presente em solução e, por consequência, uma diminuição da absorção/emissão registadas. De qualquer modo, podemos observar o reaparecimento das bandas de absorção nos comprimentos de onda associados à agregação.

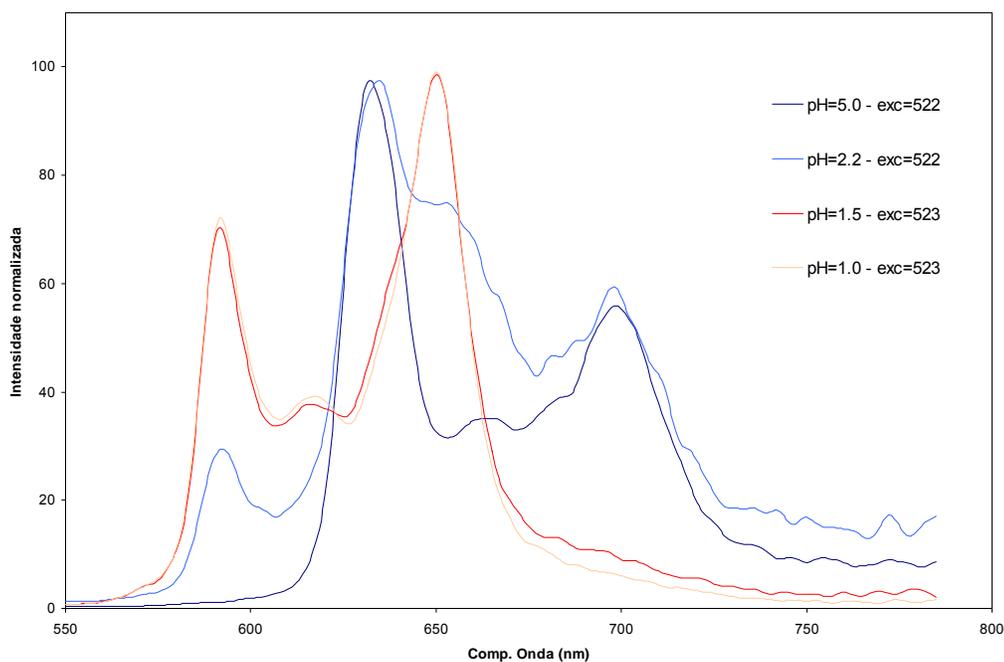


Figura 4.2.17 - Espectro de emissão da Mesoporfirina IX em água variando o pH.

O efeito da adição de ácido também se encontra visível nos espectros de emissão que são apresentados na figura anterior ($\lambda_{exc} = 523$ nm). As principais bandas de emissão correspondentes à espécie monomérica a 632 e 700 nm desaparecem com a adição de HCl surgindo o dicatão com bandas de emissão a 592 e 651 nm. O espectro a pH=5

corresponde ao remanescente do monómero mas com uma estrutura menos definida devido a presença de agregados que emitem na zona dos 665 nm (Roeder 142, Abós 143). De facto, a presença de dímeros também pode ser aferida através de comparação entre os espectros de absorção obtidos com os calculados para estas espécies (Abós 143). Estes apresentam algumas semelhanças para os comprimentos mais altos enquanto que a comprimentos mais baixos as semelhanças já são menores, o que indica que estamos na presença de uma mistura de espécies, quer agregadas quer ionizadas.

A baixa concentração obtida para esta porfirina em água torna bastante difícil a obtenção dos tempos de vida de fluorescência. Em solução com pH=5 foram obtidos decaimentos com três exponenciais, embora uma componente com 3.2 ns seja desprezável, com tempos de vida de 0.3 ns, para a componente mais importante, e 0.6 ns, com $\lambda_{exc}=500$ nm. Se atendermos ao espectro de absorção nesse comprimento de onda encontramos fundamentalmente o possível agregado.

4.2.1.2 Estudos em Sol-Gel

Os seguintes estudos da MP foram efectuados em sol-gel de dióxido de titânio, com e sem DMF, sendo a sua absorção, emissão e tempos de vida de fluorescência sido acompanhados ao longo do processo de secagem.

Nas seguintes figuras são apresentados os resultados para a absorção das amostras no início e na fase final do processo de secagem.

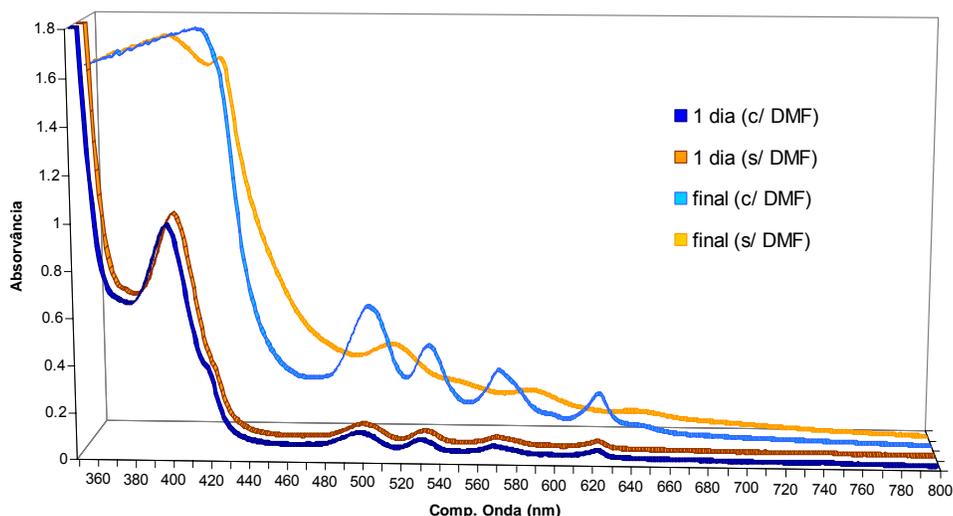


Figura 4.2.18 – Variação da absorção da mesoporfirina IX em sol-gel com a secagem.

Ambas as amostras, com e sem DMF, apresentam o mesmo valor de absorção máxima após a preparação do gel. A amostra com DMF apresenta indícios de uma

segunda banda no lado vermelho da banda de Soret. As bandas Q aparecem em número e nas posições semelhantes às ocorridas em solução de etanol.

Após aproximadamente um mês verifica-se um aumento da absorvância das amostras (devidas à contração do sol-gel durante a secagem) embora na amostra com DMF esse aumento seja mais acentuado (o que, de igual modo, pode ser explicado pela mais rápida secagem desta amostra). Porém nas bandas Q começam a perceber-se diferenças quer no número quer na posição de bandas. A amostra sem DMF apresenta um menor número de bandas Q, surgindo as mesmas a maiores comprimentos de onda. Na amostra com DMF a “integridade” da porfirina parece ser preservada durante um período muito mais alargado de tempo provavelmente devido à sua dissolução no DMF retido nas porosidades do sol-gel.

Quanto à emissão, quer os blocos com DMF quer os que não contêm DMF apresentam inicialmente duas emissões diferentes conforme $\lambda_{exc} = 397$ nm ou 419 nm, Figura 4.2.19. Este segundo comprimento de onda de excitação foi seleccionado atendendo quer ao espectro de absorção que, como registamos anteriormente, apresenta uma segunda banda no lado vermelho da banda de Soret, quer por análise dos espectros de excitação que registavam duas espécies diferentes presentes na emissão.

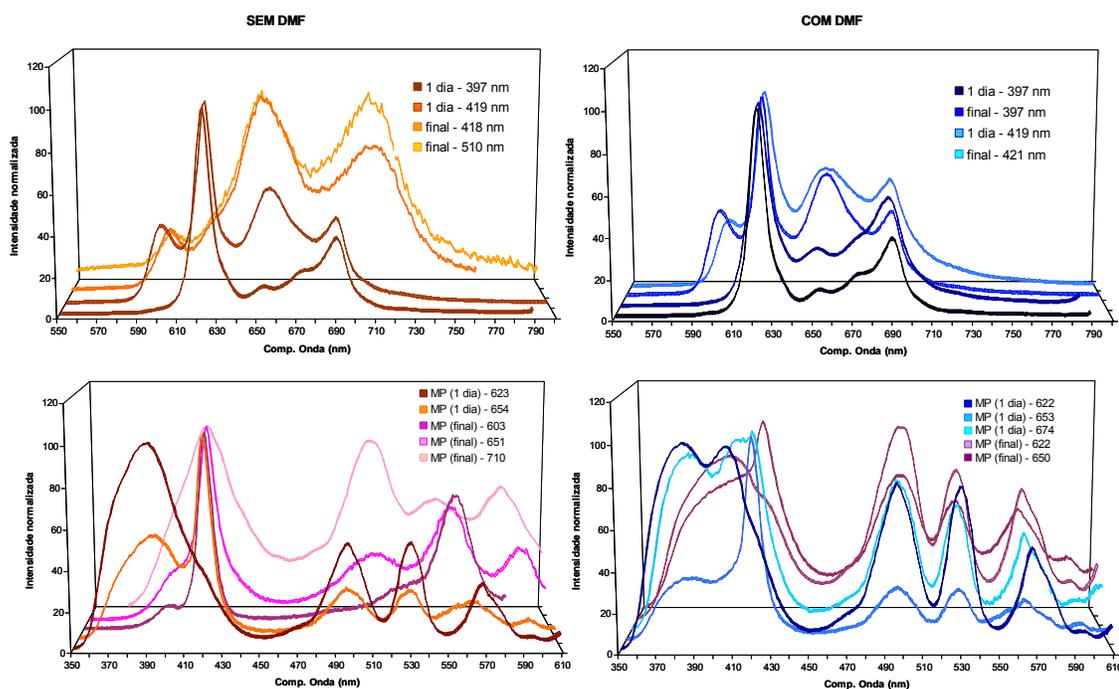


Figura 4.2.19 – Variação dos espectros de emissão e de excitação da mesoporfirina IX em sol-gel com a secagem.

Comparando estes espectros com os obtidos em solução, verificamos que o máximo de emissão ocorre a 623 nm o que coincide com o verificado em isopropanol,

para $\lambda_{exc}= 397$ nm, enquanto que se $\lambda_{exc}= 419$ nm surge a segunda espécie com a primeira banda de emissão nos 601 nm ou nos 598 nm, respectivamente com ou sem DMF. Por comparação destes dados com os obtidos em solução, verificamos que embora este valor aponte para a primeira protonação do anel pirrólico, os dados da absorção/excitação sugerem a protonação dos dois azotos. Esta divergência poderá ser explicada por uma alteração de conformação resultante das diferentes características do meio. No sol-gel com DMF a presença da espécie protonada é menor, o que pode ser explicado pelo facto de o DMF servir como removedor de protões do meio.

Convém nesta fase voltar a salientar as distorções provocadas pela absorção da matriz de TiO_2 principalmente nos comprimentos de onda mais baixos e que podem incluir a região espectral da banda de Soret. Por isso, a análise dos espectros nesta zona deverá ser sempre efectuada com cautelas.

Com o sol-gel praticamente seco verificamos que a amostra com DMF, excitada a 397 nm, apresenta um espectro de emissão semelhante ao inicial onde apenas se distingue uma alteração na intensidade da última banda (687 nm) relativamente à primeira (623 nm). No entanto, quando a excitação é feita no comprimento de onda correspondente à espécie protonada (422 nm) continuam a aparecer no espectro de emissão as bandas correspondentes (cerca dos 601 e 660 nm). A amostra sem DMF apresenta alterações mais radicais com a secagem. Assim, da análise dos espectros de emissão podemos verificar o aparecimento de duas novas bandas, largas, ocorrendo a 650 nm e 710 nm. Excitando a amostra em dois comprimentos de onda diferentes podemos observar uma alteração das intensidades relativas das duas bandas o que leva a supor que se trata de duas espécies diferentes. Os espectros de excitação mostram que, além da MP protonada, estamos na presença e de pelo menos uma nova espécie. Assim, além da sua forma protonada da mesoporfirina, aparece uma nova forma com a banda de Soret provavelmente situada nos 430 nm e com as bandas Q aparentemente a 510, 540, 585 e 640 nm. A emissão desta nova espécie tem as suas bandas situadas nos 650 e 710 nm. Estas diferenças espectrais encontram-se esquematizadas na figura seguinte:

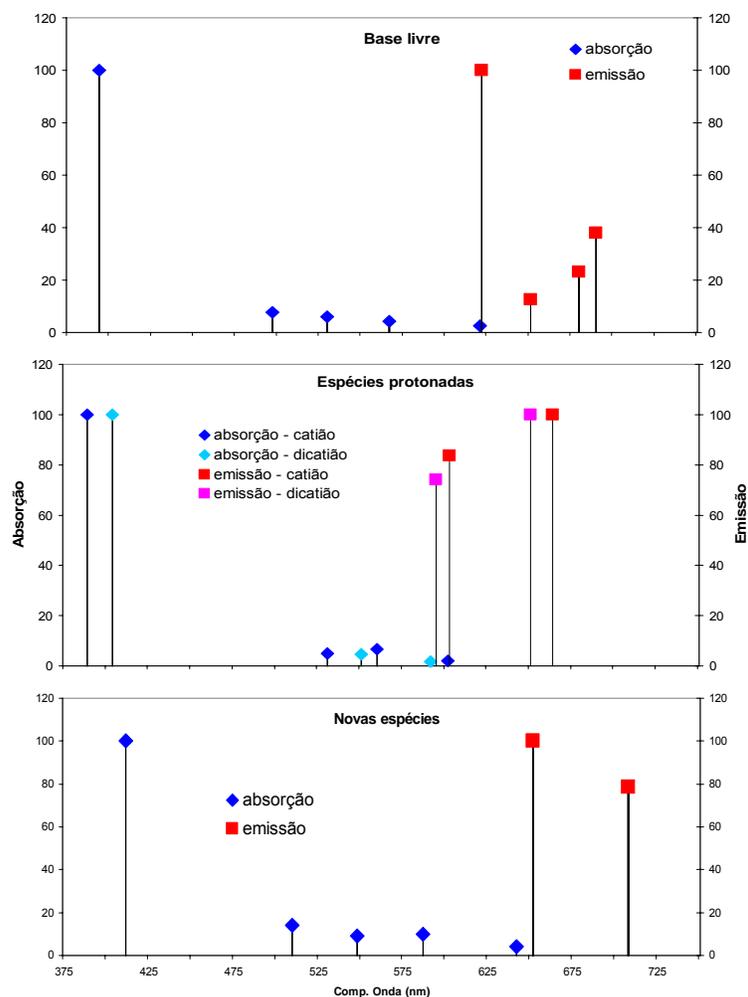


Figura 4.2.20 – Representação gráfica dos espectros de absorção e emissão das espécies presentes no sol-gel.

Na tabela seguinte são mostrados os tempos de vida registados ao longo do processo de secagem para as amostras de sol-gel com e sem DMF, respectivamente. Uma análise da evolução dos valores obtidos permite verificar que as amostras **com** DMF registaram inicialmente valores intermédios entre os obtidos em DMF (15.3 ns) e os obtidos em etanol (12.7 ns) o que reflecte a mistura de solventes retidos na matriz. Com a evaporação dos solventes, o tempo de vida de fluorescência da porfirina passa a reflectir um ambiente essencialmente constituído por DMF (com ponto de ebulição mais elevado) com a particularidade de indiciar uma baixa acessibilidade por parte do oxigénio dado que a componente principal do decaimento apresenta um tempo de vida de 16.1 ns (atingindo o valor máximo de 17.1 ns), valor este não muito inferior ao registado neste solvente após remoção do oxigénio, 19.4 ns. A continuação do processo de secagem leva a uma nova redução do tempo de vida onde a componente mais longa baixa para valores ao nível dos obtidos em etanol. Esta evolução aponta para a expulsão também do DMF na fase final de secagem da matriz passando este tempo de vida a reflectir a proximidade da

porfirina dos grupos hidroxilo que abundam nas paredes dos poros, não sendo de excluir a eventual presença de oxigénio nos poros agora vazios de solventes.

Tabela 4.4 – Tempos de vida registados para a mesoporfirina IX incorporada em matrizes de sol-gel de TiO₂ com e sem DMF durante o processo de secagem.

SG - TiO ₂	$\tau_1 \pm 3x \text{ dp}$	α_1	$\tau_2 \pm 3x \text{ dp}$	α_2	$\tau_3 \pm 3x \text{ dp}$	α_3
com DMF - inicial	14.7 ± 0.04	0.84	5.8 ± 0.5	0.16		
com DMF - int.	16.1 ± 0.1	0.37	5.4 ± 0.4	0.30	1.0 ± 0.1	0.33
com DMF - final	12.9 ± 0.2	0.11	5.4 ± 0.1	0.55	1.6 ± 0.1	0.34
sem DMF - inicial	13.9 ± 0.1	0.32	6.2 ± 0.6	0.17	1.0 ± 0.04	0.51
sem DMF - int.	8.4 ± 0.2	0.03	2.7 ± 0.2	0.11	0.6 ± 0.01	0.87
sem DMF - final	6.4 ± 0.2	0.02	2.2 ± 0.3	0.06	0.5 ± 0.01	0.92

As duas outras componentes observadas nesta amostra são de 6.4 e 2.2 ns. Comparando com os valores registados nos diferentes solventes e com diferentes pH podemos admitir estarmos na presença da primeira e da segunda protonação da porfirina.

No caso das amostras **sem** DMF, verifica-se desde o início do processo de secagem uma evolução irreversível no sentido do total desaparecimento dos tempos correspondentes à espécie livre e de uma redução drástica dos correspondentes às espécies protonadas, em detrimento do um tempo de vida que evoluiu desde 1 ns no início do processo até 0.4 ns no final do processo. Este tempo de vida apenas se assemelha ao verificado em água com os possíveis agregados. Porém a evolução ao longo da secagem dos espectros de absorção bem como de emissão e excitação pode apontar novamente para uma interacção com a matriz que se tornaria mais eficaz à medida que o processo de secagem aproximasse a mesoporfirina da matriz de sol-gel.

Obviamente que uma das possibilidades colocadas à partida foi a de que esta nova espécie corresponderia a um produto resultante da fotodegradação da MP. Essa fotodegradação ocorre na realidade, como veremos mais adiante, porém os produtos esperados não coincidem com esta espécie. De facto, a exposição das soluções de DMF à luz intensa do laser durante a medição da absorção transiente originou o aparecimento no espectro de absorção de uma banda nos 650 nm que é semelhante a alguns dos fotoprodutos resultantes da hidrogenação dos anéis pirrol da hematoporfirina (Rotomskis 144-145). Porém, esta banda de absorção não aparece nas nossas amostras de sol-gel. Outro produto resultante da fotodegradação da hematoporfirina resulta da abertura do anel porfírico originando compostos mono ou dipirrólicos. Contudo, também estes compostos apresentam espectros de absorção e de emissão muito diferentes dos registados para a MP. Resta a ocorrência de um maior grau de degradação mas esta implica a formação de espécies de menores dimensões o que se traduz, regra geral, em

menores comprimentos de onda de absorção caindo na zona de absorção da matriz de TiO_2 .

A análise dos espectros de absorção e de excitação desta nova espécie revela uma banda de Soret situada a um maior comprimento de onda, 419 nm, enquanto que a estrutura das bandas Q, além de sofrer também um desvio para maiores comprimentos de onda, é do tipo “phyllo” (IV>II>III>I). Este tipo de estrutura das bandas Q é característico de porfirinas com nuvens π assimétricas (Smith 146) provocadas, por exemplo, pelo carácter dador de electrões de grupos alquilo.

Por outro lado, o espectro de emissão é bastante semelhante ao registado para a H_2TSP o que, comparando as estruturas das duas porfirinas, nos pode indicar possíveis interacções entre a porfirina e a matriz de sol-gel, ou seja, a alteração na estrutura da porfirina provocada pela introdução dos quatro grupos fenilo permite uma deslocalização da carga que se poderia talvez comparar à obtida quando os grupos carboxilo se ligam à matriz de dióxido de titânio. Esta hipótese prevê uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência, tal como se verifica, devido ao facto desta ligação ser indutora de processos de transferência de electrão para a matriz semicondutora. O carácter irreversível desta transferência inviabiliza a emissão após transferência do electrão para a matriz. A ocorrência deste processo acrescenta um novo caminho para a desactivação dos estados excitados da MP que se vai traduzir na diminuição do rendimento quântico e consequente redução do tempo de vida desta espécie, o que também se observa neste sistema. Porém, também é conhecida a diminuta influência da alteração dos grupos substituintes nas posições 1-8, como aliás pôde ser verificado por comparação do comportamento espectroscópico com a coproporfirina, com a mesoporfirina di-éster e com a octoetilporfirina.

As medidas de anisotropia destas duas amostras revelaram um aumento do valor de r com o processo de secagem, verificando-se na fase final valores mais elevados para a amostra sem DMF. Um dado deve ser realçado nesta fase acerca dos valores obtidos para as anisotropias das porfirinas que se prende com o valor máximo de anisotropia observável para estas espécies. O facto das porfirinas possuírem momentos de transição distribuídos equitativamente à volta do centro da molécula permite que sejam classificadas como *absorvedores circulares* (Eaton 147-148) o que implica que a sua anisotropia deveria ter um valor de $r=0.1$ como máximo independentemente do comprimento de onda onde fosse registada (Gryczynski 149). Por outro lado, o aparecimento de valores significativamente mais elevados ou mais baixos revela a presença de componentes lineares dos momentos de transição.

A análise da figura seguinte permite verificar exactamente esse comportamento. Também é apresentado o espectro de anisotropia de excitação em etilenoglicol. O facto

dos valores obtidos neste solvente serem por regra mais baixos indica-nos que a mobilidade da porfirina no interior do sol-gel deverá ser mais baixa do que neste solvente. Este dado pode indicar que ou o meio no interior dos poros do sol-gel apresenta uma viscosidade maior do que em etilenoglicol, sendo semelhante à observada em glicerol (não apresentada), ou a mobilidade da porfirina encontra-se diminuída por interações com a matriz.

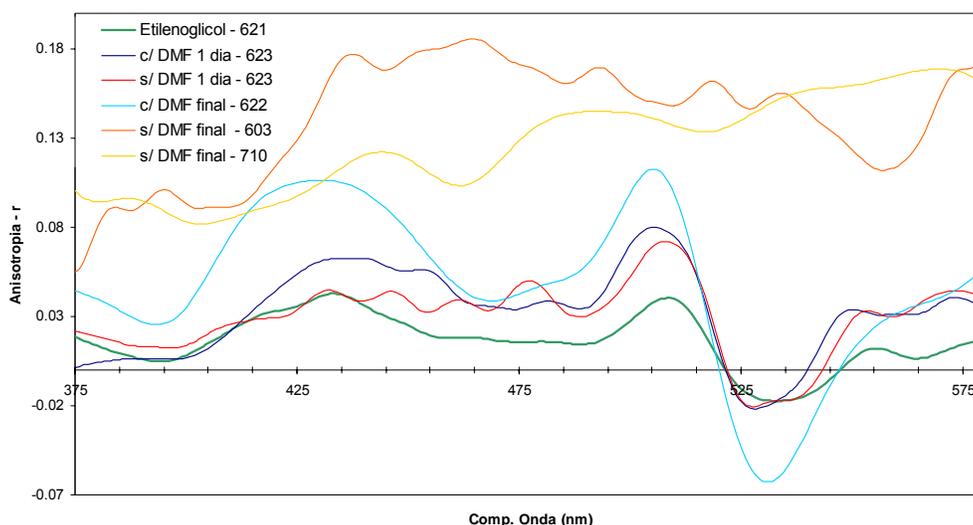


Figura 4.2.21 - Anisotropia de excitação da mesoporfirina IX nas amostras de sol-gel mostrando a sua evolução temporal.

Desenvolvendo um pouco mais este aspecto podemos dizer que a maior anisotropia observada para esta espécie pode indicar duas situações, ambas relacionadas com as condições como esta vai interagir com o meio heterogéneo que a rodeia.

A primeira hipótese tem a ver com uma possível interação do tipo ligação covalente com a matriz de dióxido de titânio que originaria uma menor liberdade de movimentos da porfirina. Uma das possibilidades de ocorrência desta ligação seria via coordenação do TIO_2 do sol-gel com os átomos de azoto do anel porfírico e acarretaria também uma diminuição da dependência da anisotropia com o comprimento de onda. Segundo Gryczynski (149) a anisotropia de excitação de porfirinas tanto simétricas, do tipo C_{2v} ou D_{4h} , como porfirinas não simétricas mostra-se bastante dependente do comprimento de onda o que indica a presença de componentes da absorção polarizadas fora do plano. A introdução de um metal no centro destas origina um alisamento da anisotropia da molécula, tal como se verifica para a MP. Este facto é explicado pela diminuição das contribuições dos momentos de transição fora do plano provocada pela presença do átomo metálico no centro do anel. Contudo a comparação dos espectros de absorção e de emissão das espécies observadas nas nossas amostras de sol-gel com MP

com os espectros de derivados desta porfirina em que um átomo de titânio foi adicionado ao centro do anel, colocou esta hipótese totalmente de lado, dadas as suas diferenças.

De qualquer forma, a ligação à matriz esperada será através de ligação covalente dos grupos carboxílicos à rede semicondutora da matriz e este tipo de alteração na estrutura não produz habitualmente qualquer alteração na estrutura electrónica da porfirina (como pode ser verificado nos trabalhos de Dias com a hematoporfirina (Dias 150)).

Existe também uma outra observação experimental que parece apontar no sentido da existência de uma interacção forte entre esta porfirina e a matriz. De facto, enquanto que na maior parte das amostras com outras porfirinas incorporadas se observa visualmente uma migração da sonda à medida que decorre o processo de secagem para um dos extremos das amostras, verificando-se no final um gradiente da coloração das mesmas, neste caso (bem como no caso de outras porfirinas com grupos carboxílicos que analisaremos mais tarde) a coloração é mais uniforme ao longo de toda a amostra.

A segunda hipótese explicativa do aumento da anisotropia observado poderá estar relacionada com a interacção com a fase líquida retida nos poros da matriz na qual a sonda se dissolve preferencialmente. Embora a baixa viscosidade dos solventes utilizados possa indicar o contrário, a possibilidade de interacção com a sonda por ligações do tipo pontes de hidrogénio conjuntamente com efeitos de confinamento, semelhantes aos observados nas micelas que alteram significativamente as propriedades dos solventes, podem levar a restrições no livre movimento das espécies neles dissolvidos.

Quanto ao alisamento da anisotropia de excitação convém salientar que este não é exclusivo dos metais sendo em tudo análogo ao obtido por protonação dos átomos de azoto centrais, o que pode ser observado na Figura 4.2.19 e na Figura 4.2.21. Como é conhecido, também este processo de protonação origina uma alteração da conformação e simetria da molécula que se traduz, neste caso, por uma diminuição das componentes fora do plano dos momentos de transição. Porém, novamente, a comparação dos seus espectros de absorção/emissão exclui esta possibilidade.

Por fim temos como última hipótese, e talvez como mais consistente, a formação de agregados. Vários outros autores indicaram a emissão nos 650 nm desta porfirina ou de análogas (por exemplo a hematoporfirina) como sendo devida a agregados (Roeder 142, König 151). Segundo estes autores, estes agregados são menos sensíveis à fotodegradação o que explicaria o seu aumento relativo ao monómero com o decorrer do tempo. Se compararmos os espectros de absorção/excitação obtidos em sol-gel com os obtidos em solução aquosa verificamos que, muito provavelmente, estamos na presença de espécies da mesma natureza, ou seja, agregados. Mais importante, a alteração do tipo de estrutura nas bandas Q (para “phyllo”) parece derivar directamente de acoplamentos

entre bandas B e Q (Zimmermann 79). Contudo algumas diferenças nos espectros devem ser salientados, Figura 4.2.22. Uma delas diz respeito à banda de Soret que surge num comprimento de onda muito mais baixo (419 nm comparado com os 460 nm na solução aquosa). Este aspecto é de enorme importância dado que estas transferências entre momentos dipolares são tanto mais possíveis quanto mais próximos forem os níveis energéticos das duas transições. Também se pode verificar que as bandas Q surgem em comprimentos de onda ligeiramente diferentes dos observados em solução aquosa mas este facto pode estar relacionado apenas com as condições do meio onde se encontram inseridas.

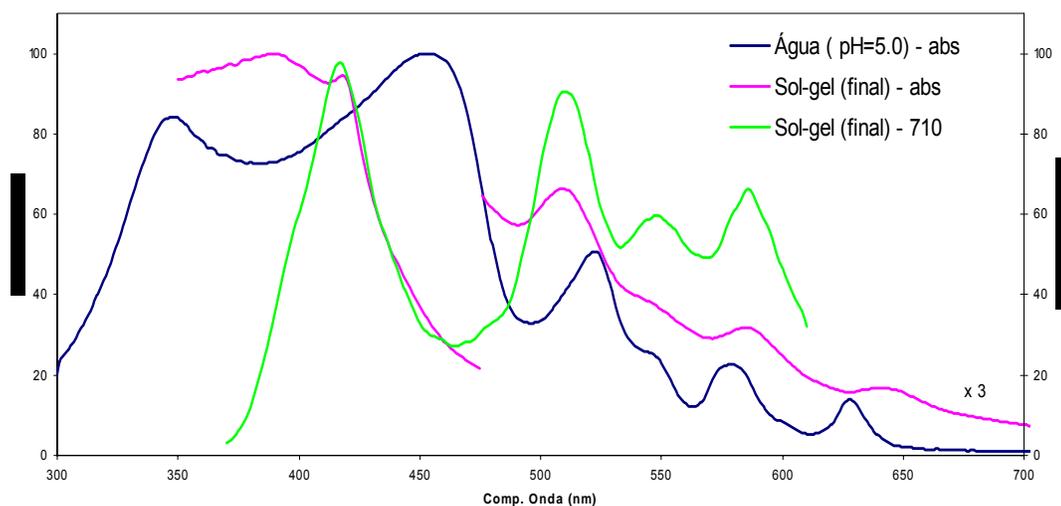


Figura 4.2.22 – Comparação do espectro de absorção da MP em água com os espectros de absorção e de excitação em sol-gel de TiO_2 .

A banda Q de menor energia (nos 640 nm) é apontada por alguns autores como correspondendo a um fotoproducto do tipo das clorinas (Rotomskis 145, Streckytè 152). Contudo, a comparação dos espectros de emissão desta nova espécie com os espectros de clorofilas mostra uma emissão que, embora possua duas bandas em comprimentos de onda semelhantes, têm intensidades relativas muito diferentes (Rabinowitch 153). Ou seja, para uma banda nos 710 nm semelhante à da nova espécie deveria existir uma banda nos 650 nm pelo menos três vezes maior do que a observada.

De qualquer forma, independentemente do tipo de processo que esteja a ocorrer, coordenação, ligação covalente, pontes de hidrogénio, adsorção ou mesmo degradação, um facto ressalta dos resultados: a presença de DMF reduz drasticamente o seu efeito, o que se encontra de acordo com o facto deste aditivo, devido às suas características, além de promover a dissolução das porfirinas no seu meio diminui a reactividade das mesmas com a matriz ao reduzir a probabilidade de interacção entre ambas.

Com base nestas hipóteses, procedeu-se à comparação dos resultados obtidos para a MP com os obtidos para outras porfirinas análogas desta, nomeadamente a CP e a OEP, Figura 4.2.23. Em termos de comportamento espectroscópico podemos salientar que a CP é a que maiores semelhanças apresenta com a MP em termos de alterações registadas ao longo do processo de secagem e na formação da nova espécie, enquanto que a OEP não apresenta sinais desta nova espécie ao longo de todo o processo de secagem.

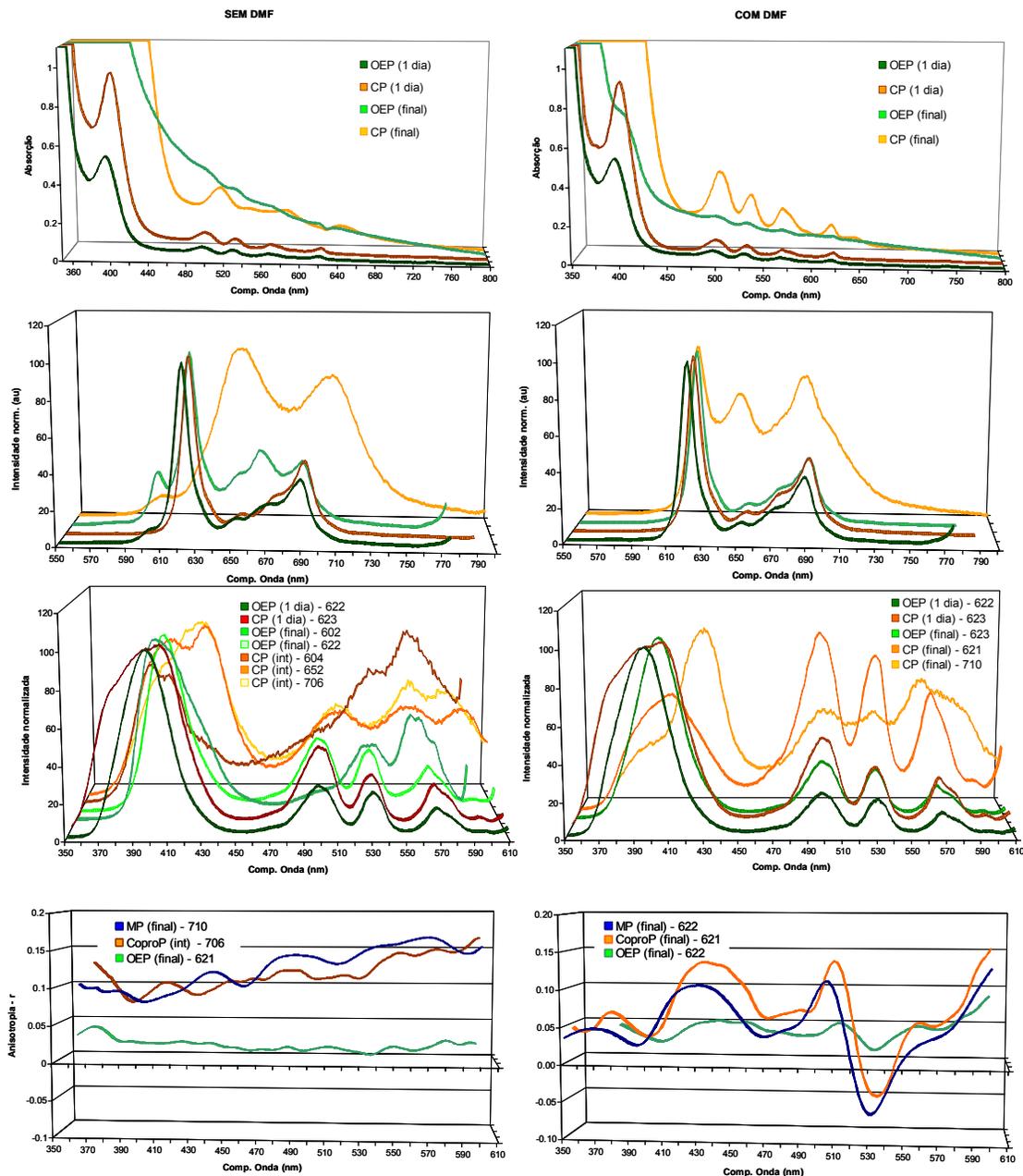


Figura 4.2.23 – Espectros de absorção e de emissão/excitação da CP e da OEP e espectros de anisotropia de excitação da MP, CP e OEP em matrizes de sol-gel de TiO₂.

Os espectros de anisotropia de excitação para as três espécies estudadas, MP, CP e OEP são também apresentados e neles podemos verificar que todas as três porfirinas apresentam nas amostras com DMF uma dependência da sua anisotropia em relação ao comprimento de onda, sendo a OEP a que apresenta menores valores e variações. Aliás, nos estudos que efectuamos em soluções de glicerol e de etilenoglicol observamos exactamente o mesmo efeito sendo as anisotropias obtidas então semelhantes às das matrizes para o caso do glicerol, e menores para o caso do etilenoglicol. Isto indicia que o meio “sentido” pelas porfirinas dentro das matrizes é, em termos da sua liberdade de rodar, semelhante ao observado em glicerol. No caso das amostras sem DMF também foi a OEP que apresentou um menor valor da anisotropia podendo mesmo ser considerada nula dentro do erro das medições. De forma diferente comportam-se as duas porfirinas carboxiladas, MP e CP, que apresentam uma anisotropia semelhante. Este facto parece reforçar a hipótese da existência de interacção entre estas porfirinas e a matriz de TiO₂.

Como já foi referido, as medidas de anisotropia resolvida no tempo efectuadas com estas amostras são apresentadas e analisadas num capítulo à parte devido à incapacidade dos meios utilizados de separar e determinar as diversas componentes de um sistema tão complexo como este.

Em termos da absorção transiente obtida para um filme de dióxido de titânio, figura seguinte, verificamos que nos 500 nm apresenta um comportamento idêntico ao registado para a porfirina em DMF e em etanol básico. Nos 580 nm o seu comportamento é idêntico ao registado em todos os meios estudados. Porém nos 650 nm regista-se uma melhor equivalência novamente com o comportamento em solução de DMF para nos 700 nm essa identidade já ser melhor com a solução ácida de etanol.

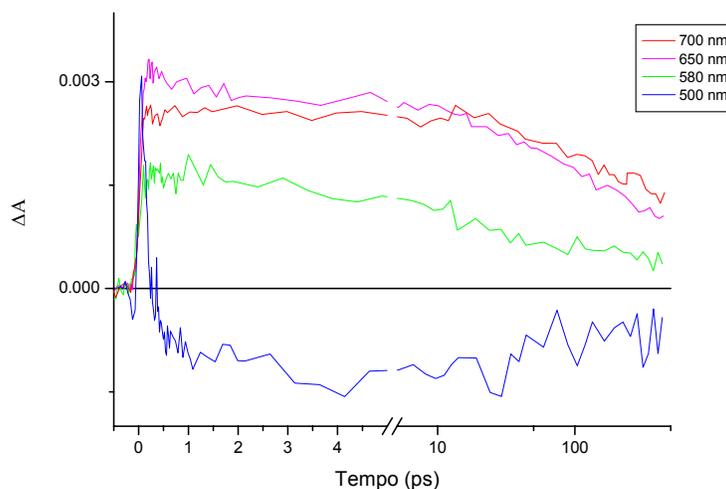


Figura 4.2.24 - Cinéticas da absorção transiente para a mesoporfirina IX num filme de dióxido de titânio.

4.2.1.3 Ensaio de Foto-Degradação

A exposição de uma solução desta porfirina directamente à radiação intensa da lâmpada de xénon do espectroflurímetro (450 W) durante um período de 4 horas, é suficiente para degradar totalmente a porfirina, provavelmente por processos de “photobleaching”. Deste processo de degradação não resultaram quaisquer espécies com absorções entre os 350 e os 800 nm (zona que normalmente foi observada) o que indicia a produção de componentes de pequena dimensão estrutural.

Foi adicionado a algumas soluções em etanol, previamente acidificado com HCl, dióxido de titânio em pó. Pôde-se observar de imediato uma diminuição da absorção e, conseqüentemente, da emissão que não parece ser devida a qualquer fenómeno de difusão mas sim resultante da remoção de parte da porfirina da solução por adsorção ao TiO_2 . O espectro de emissão é semelhante ao observado em soluções acidificadas, mostrando uma estrutura correspondente à mistura do anião com o dicatión. Após um período de 30 minutos de exposição à luz ($\lambda_{\text{exc}}=397$ nm) regista-se uma diminuição da intensidade da emissão sem que se observem quaisquer alterações significativas da estrutura do espectro. Este decréscimo revelou um ritmo muito mais rápido do que o verificado em solução (em 30 minutos a intensidade da emissão foi reduzida para cerca de 40%).

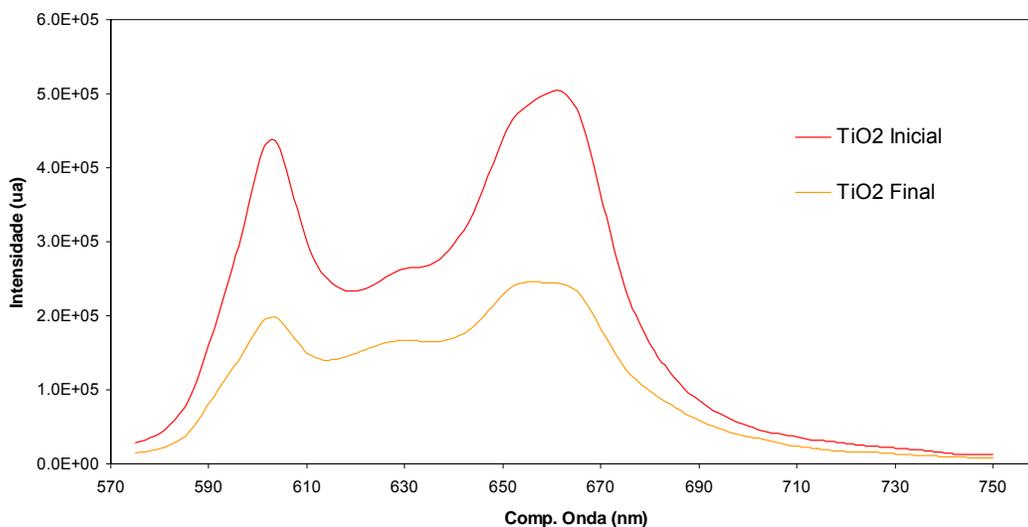


Figura 4.2.25 – Variação dos espectros de emissão da MP em etanol/ TiO_2 em pó após exposição à luz.

É de salientar que estudos efectuados nas mesmas soluções mas substituindo o TiO_2 por SiO_2 em pó registaram uma ausência, para o mesmo período de tempo, de qualquer sinal de fotodegradação da MP, o que indicia o papel relevante do TiO_2 como catalisador deste tipo de processos de degradação.

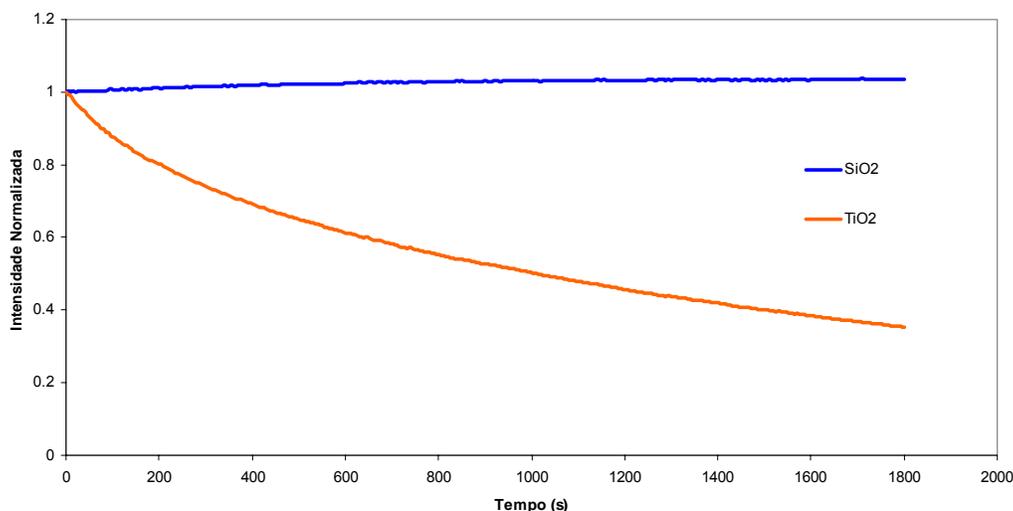


Figura 4.2.26 – Evolução da emissão da MP em etanol com adição de TiO₂ e SiO₂ durante exposição a fonte de luz (lâmpada de xénon de 450 W, $\lambda_{exc}=397$ nm)

Atendendo a estes resultados, podemos concluir que no estudo da MP (e de outras porfirinas) incorporadas em matrizes de TiO₂ cuidados especiais devem ser tomados na análise dos resultados procurando identificar sinais de fotodegradação das espécies incorporadas. Por outro lado, é de salientar que em nenhum caso nos foi possível observar a formação de qualquer nova espécie fluorescente, o que afasta a possibilidade da espécie nova que surge nas amostras onde foi incorporada a MP se tratar simplesmente de um produto resultante da fotodegradação desta porfirina.

4.2.2 Meso-tetra-carboxifenil-porfina

A incorporação da tetracarboxifenilporfina, TCPP, em matrizes de sol-gel de TiO₂ teve como objectivo principal comparar o seu comportamento com o observado para a MP, nomeadamente em termos de estabilidade, de forma a aferir acerca das suas vantagens na utilização em sistemas de foto-conversão.

Esta porfirina apresenta, em termos de comportamento espectroscópico, imensas semelhanças com outra porfirina estudada, também tetra substituída, a TSPP.

A TCPP utilizada foi sintetizada na Faculdade de Química da Universidade de Coimbra pelo grupo liderado pelo Professor Doutor H. Burrows tendo sido utilizada sem qualquer nova purificação.

4.2.2.1 Estudos em solução

Esta porfirina foi inicialmente dissolvida em diferentes solventes tendo-se observado um comportamento semelhante ao já reportado para a MP. Ou seja, observaram-se pequenos desvios nos máximos, tanto dos espectros de absorção como de

emissão, para comprimentos de onda tendencialmente mais elevados à medida que passamos para solventes menos polares.

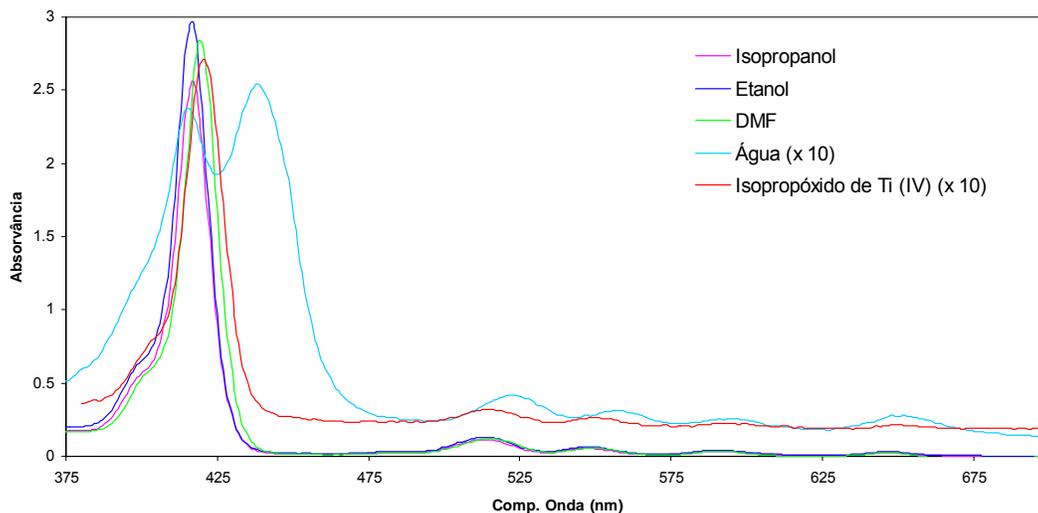


Figura 4.2.27 – Espectros de absorção da TCPP nos diversos solventes constituintes do sol-gel de TiO_2 .

Os espectros de emissão da TCPP em diferentes solventes são apresentados na figura seguinte.

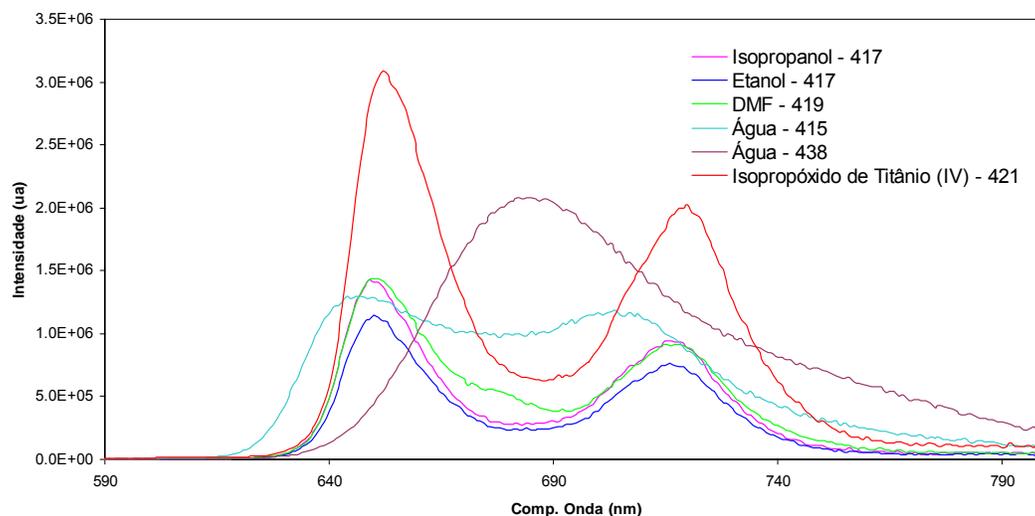


Figura 4.2.28 - Espectros de emissão da TCPP em diversos solventes.

Na água o espectro de absorção indica a possível presença de mais do que uma espécie na solução. Embora Akins (73) indique para a banda de Soret da forma protonada desta porfirina $\lambda = 414$ nm enquanto que a banda a 469 nm seria da responsabilidade de agregados, a comparação com os espectros de emissão/excitação em diferentes solventes

com a presença de ácido, bem como com os resultados para a TSPP (no capítulo anterior), levam-nos a concluir que devemos estar na presença da forma protonada.

No caso da solução em etanol ($[T\text{CPP}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$), além de se ter procedido a aquisição dos espectros de absorção, emissão e excitação bem como dos seus parâmetros de decaimento de fluorescência, foi observado o seu comportamento com a adição de ácido. Do gráfico de absorção, Figura 4.2.29, podemos verificar que a adição de ácido clorídrico à solução alcoólica provoca um desvio da banda de Soret para os 446 nm enquanto que nas bandas Q se dá uma redução do número das mesmas surgindo a de maior absorção a 657 nm. Este processo é totalmente revertido pela adição de base à solução. O aumento de absorvância registado deverá ter origem num aumento da solubilidade da TCPP aquando da adição de ácido.

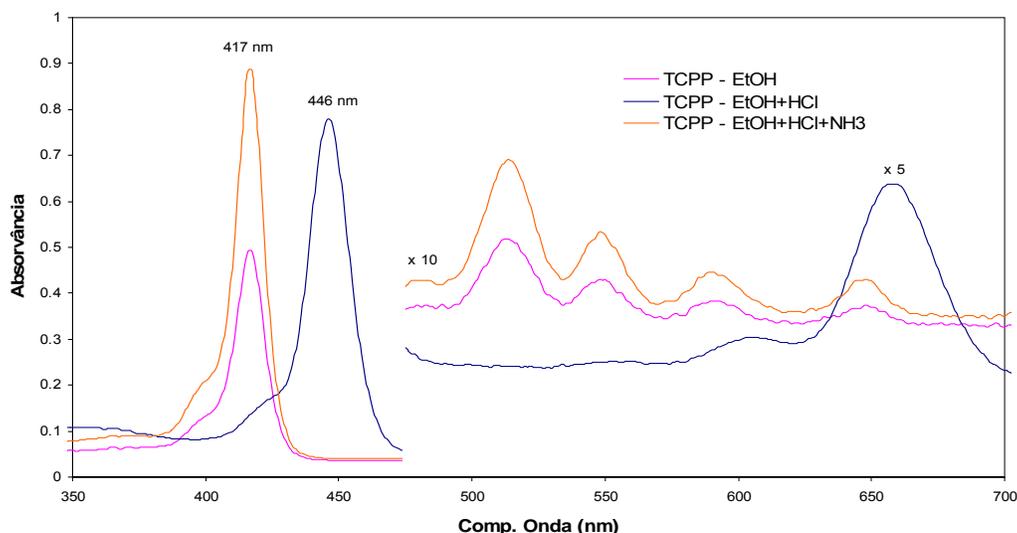


Figura 4.2.29 – Espectros de absorção de TCPP em etanol.

O espectro de emissão desta porfirina em etanol, Figura 4.2.30, apresenta duas bandas centradas nos 650 e nos 716 nm enquanto que uma banda de muito menor intensidade relativa surge nos 600 nm. A adição de ácido resulta no aparecimento de apenas uma banda mais larga com um máximo nos 690 nm. Também aqui se pode observar a reversibilidade do processo aquando da adição da base. De qualquer maneira, é de salientar que a presença desta espécie é apenas residual, relativamente à espécie monomérica presente.

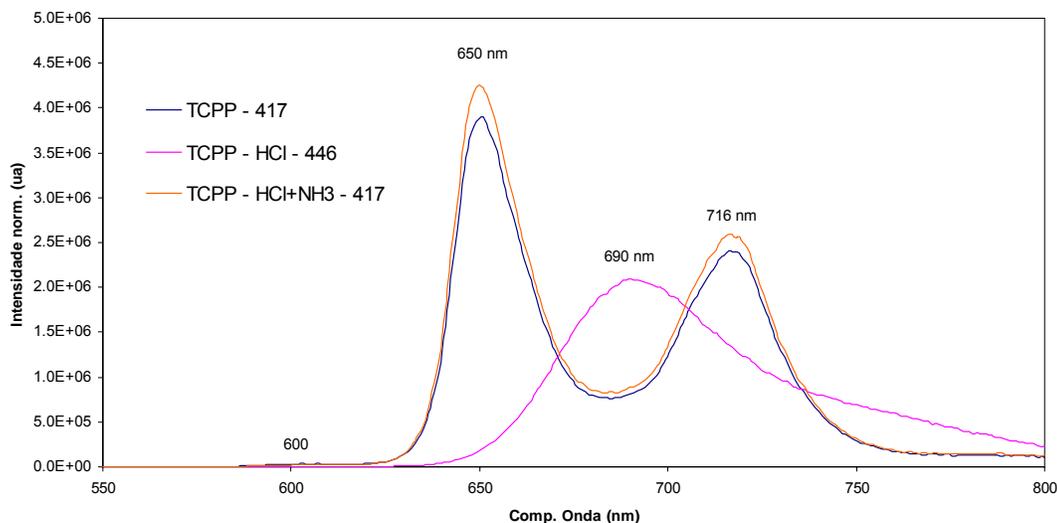


Figura 4.2.30 – Espectros de emissão de TCPP em etanol.

Na tabela seguinte são apresentados os tempos de vida resultantes da análise dos decaimentos de fluorescência obtidos em solução. Dos valores extraídos podemos concluir que a espécie monomérica neutra apresenta um tempo de vida da ordem dos 9-11 ns, dependendo do solvente utilizado.

Tabela 4.5 – Tempos de vida de fluorescência de TCPP em diferentes solventes e condições.

Solução	τ_1 (ns)	α_1	τ_2 (ns)	α_2	τ_3 (ns)	α_3	χ^2
DMF	11.1±0.1	0.78	6.0±0.6	0.22			1.15
2-PrOH	10.6±0.02	1.00					1.11
EtOH	9.9±0.02	1.00					1.16
EtOH + HCl	0.9±0.1	-0.05	4.8±1.4	0.01	1.8±0.1	0.94	1.09

Com a adição de ácido observa-se a formação de espécies protonadas com tempos de vida de 4.8 ns, que deverá corresponder ao cátion, e de 1.8 ns para o dicatão. Por outro lado, a componente com menor tempo de vida (0.9 ns) poderá ser resultado de alguma agregação cuja componente negativa indica que esta resulta da formação um complexo no estado excitado. No caso do DMF, os dois tempos de vida estão associados à espécie monomérica neutra (11.1 ns) e eventualmente à espécie catiónica (6.0 ns). A análise do espectro de emissão da TCPP neste solvente revela a presença de uma banda por volta dos 680 nm. Comparando este espectro com os registados em etanol e etanol acidificado podemos constatar que esta banda não deve corresponder ao dicatão que é esperado a maiores comprimentos de onda devendo, por isso, corresponder ao cátion.

4.2.2.2 Estudos em sol-gel

A preparação de matrizes de sol-gel de dióxido de titânio com a incorporação desta porfirina decorreu sem qualquer aparente problema de degradação da mesma como pode ser mostrado pelos espectros de absorção e emissão obtidos quer imediatamente após a preparação dos mesmos quer na fase final de secagem.

Como foi referido no caso das amostras com MP, também as amostras dopadas com TCPP apresentam uma grande uniformidade quanto à distribuição do corante ao longo da matriz o que pode indiciar uma maior interação entre a matriz e a porfirina.

Começando a análise pelos espectros de absorção da amostra com DMF podemos verificar que a estrutura espectral se mantém registando-se apenas alguns desvios nos valores de absorção máxima, indiciando a presença de um meio com uma constante dielétrica baixa da ordem da do precursor (421 nm) ou revelando encontrar-se dissolvida num meio semelhante ao DMF (419 nm).

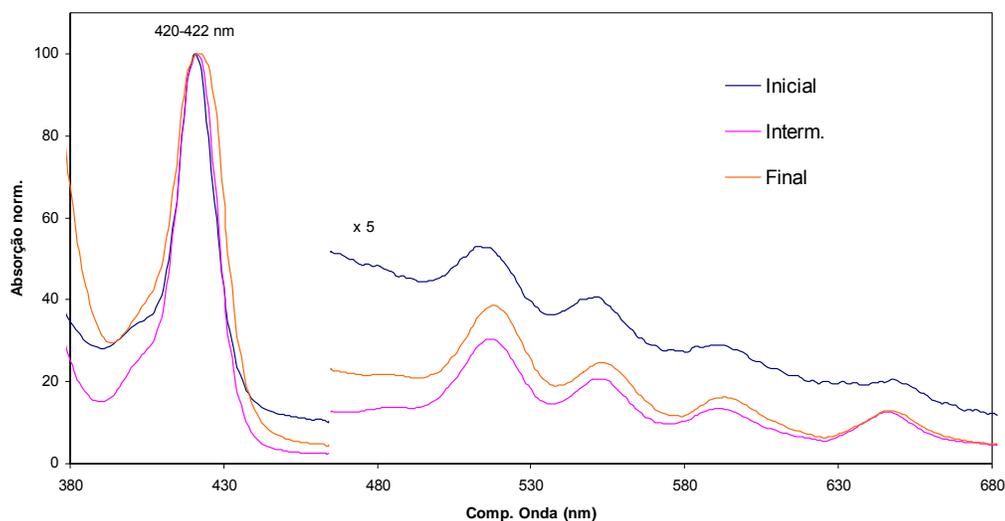


Figura 4.2.31 – Espectros de absorção da TCPP em sol-gel com DMF – evolução temporal.

No caso da amostra sem DMF os desvios observados foram para menores comprimentos de onda, o que aponta para um meio, em geral, com uma constante dielétrica maior do que a revelada pela amostra com DMF e que no final se traduz por um máximo da banda de Soret nos 418 nm, aproximando-se dos valores obtidos nos alcóois – isopropanol (417 nm) e etanol (416 nm).

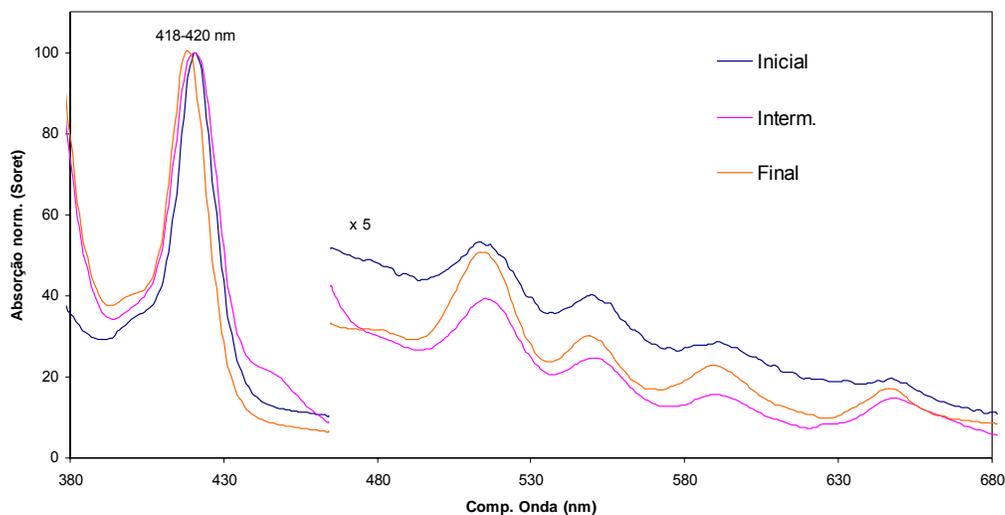


Figura 4.2.32 - Espectros de absorção da TCPP em sol-gel sem DMF – evolução temporal.

No caso da emissão os desvios são ligeiramente superiores, especialmente na banda β que sofre um desvio de 6 nm, passando de 719 nm na fase inicial para 713 nm no sol-gel final.

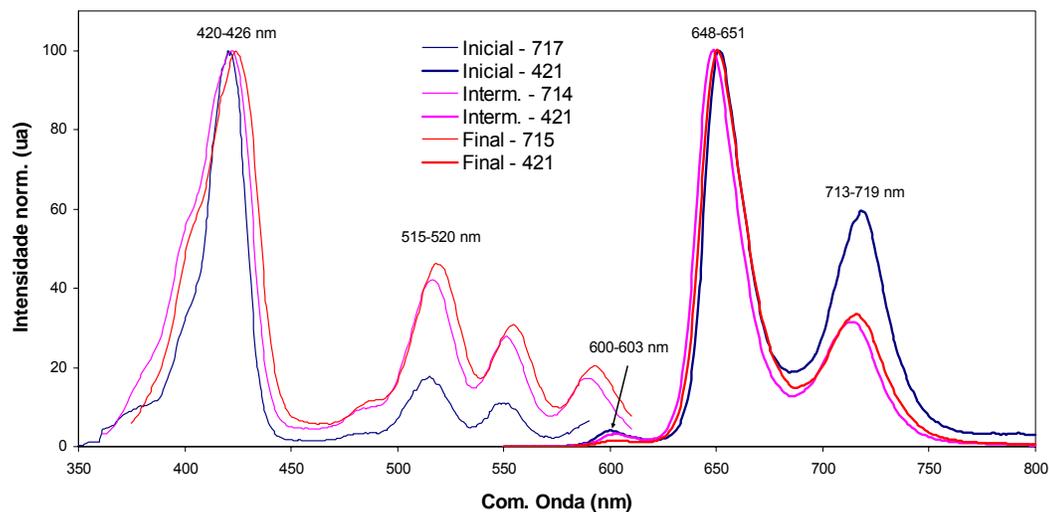


Figura 4.2.33 – Espectros de emissão/excitação da TCPP em sol-gel com DMF – evolução temporal.

O valor obtido no início são próximos dos registados na isopropóxido de Ti(IV) (720 nm) e do DMF (718 nm). O valor obtido para o gel na fase final é mais próximo do obtido em água (708 nm) o que pode traduzir uma forte interação com grupos hidroxilo da matriz. A banda situada nos 650 sofre um deslocamento com a secagem de 3 nm mas na fase final volta à posição inicial nos 651 nm.

Por outro lado, uma banda situada nos 600 nm surge com uma intensidade relativa maior no início, diminuindo com a secagem do sol-gel. Da análise dos espectros de excitação podemos aferir da presença de duas espécies diferentes. Assim, enquanto que a observação da excitação das bandas centradas nos 651 e nos 716 nm resulta em espectros iguais, o mesmo não acontece quando observamos a excitação da banda nos 600 nm. Neste caso verifica-se no espectro de excitação um significativo desvio de 8 nm na banda de Soret (423 nm) enquanto que as bandas Q também apresentam um desvio, embora menor, alterando-se simultaneamente a ordem das intensidades relativas. Uma hipótese para explicação desta banda reside numa possível coordenação com moléculas do solvente que altere a conformação e simetria da molécula. A eliminação dos solventes durante a secagem faz diminuir a presença dessa coordenação.

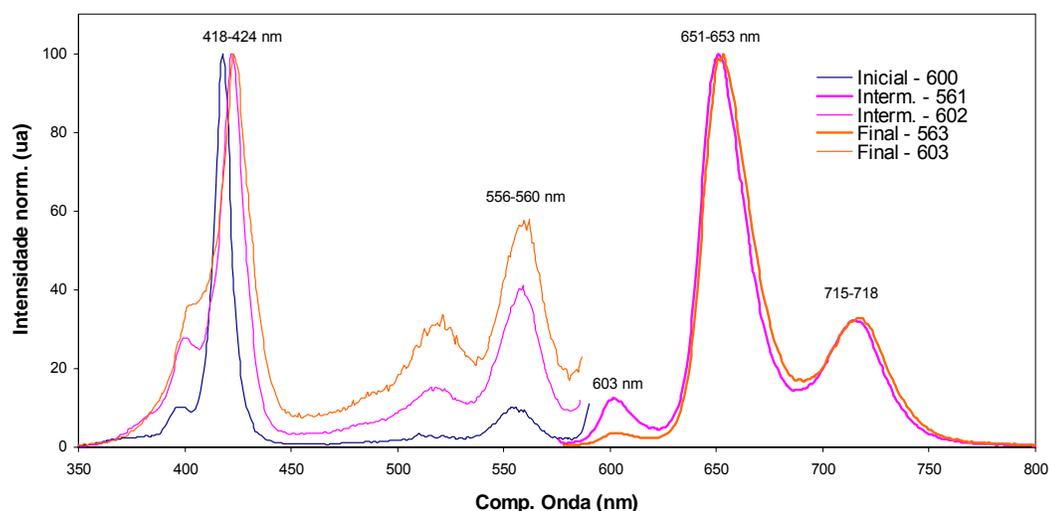


Figura 4.2.34 – Espectros de emissão/excitação da TCPP em sol-gel com DMF – evolução temporal – com relevo para a banda dos 600 nm.

No caso da amostra sem DMF os máximos de emissão ocorrem a comprimentos de onda semelhantes aos das amostras com DMF embora na amostra final haja um ligeiro desvio para menores comprimentos de onda (649 nm).

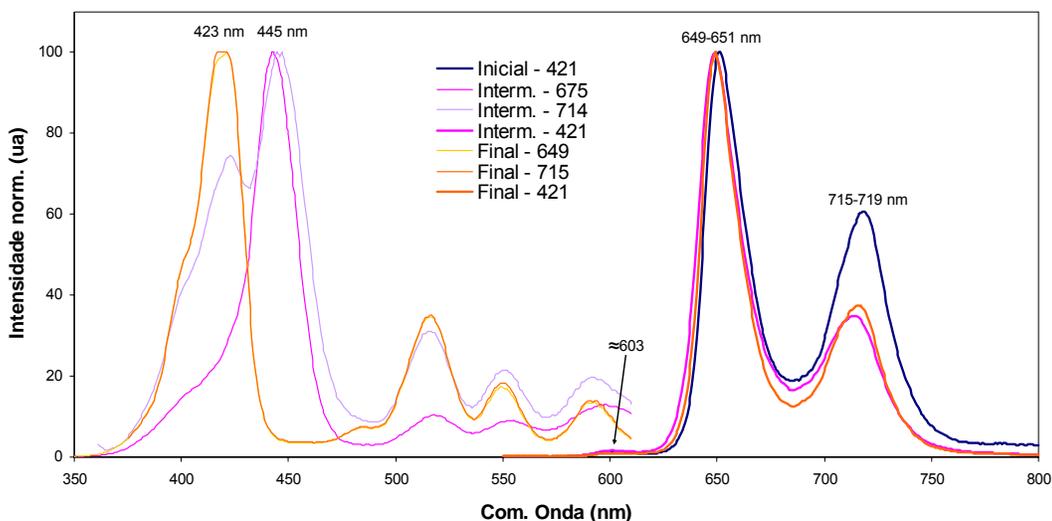


Figura 4.2.35 - Espectros de emissão/excitação da TCPP em sol-gel sem DMF – evolução temporal.

No caso dos espectros de excitação, é possível observar a presença de duas espécies conforme se observa a emissão nos 715 nm, correspondente à forma monomérica neutra, ou na zona dos 650 nm, correspondente à forma ácida. De facto, contrariamente ao observado para a amostra com DMF, o espectro de emissão para $\lambda_{exc} \approx 450$ nm revela a presença da forma ácida da porfirina.

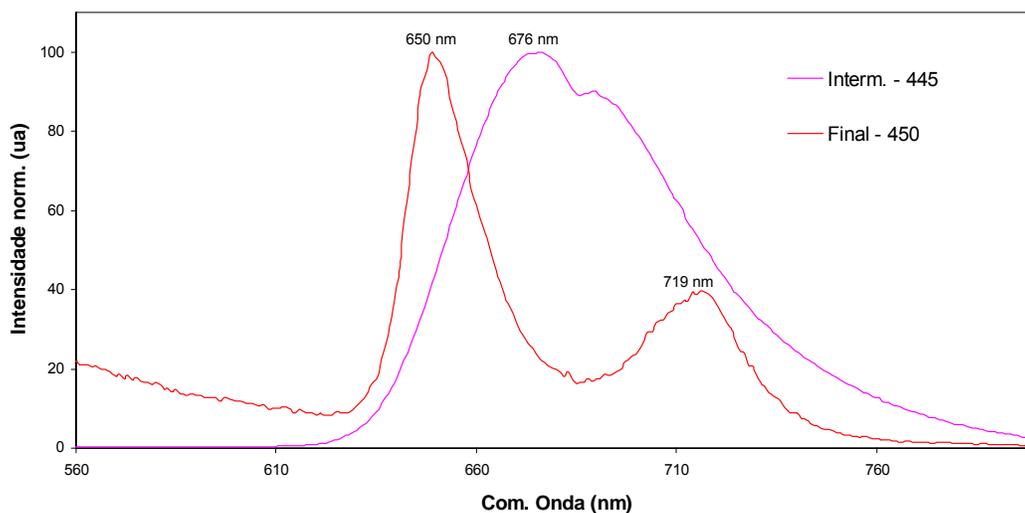


Figura 4.2.36 – Espectros de emissão da TCPP em sol-gel sem DMF ($\lambda_{exc} = 450$ nm).

Porém esta forma ácida desaparece completamente no sol-gel final, como pode ser observado na Figura 4.2.36. Este desaparecimento só pode ser devido a alterações

profundas no pH do meio resultantes da expulsão do ácido presente na reacção conjuntamente com demais solventes durante o processo de secagem do gel.

Por outro lado, os espectros de excitação para $\lambda_{em}=600$ nm mostram, novamente, a presença de uma espécie distinta emitindo neste comprimento de onda, embora se observe uma grande diminuição da sua intensidade na fase final do sol-gel sendo a sua presença apenas residual.

Em relação às amplitudes relativas das três bandas (600, 650 e 719) temos que em etanol esta razão é de 0.01/1/0.62, sendo de 0.04/1/0.60 para a amostra com DMF, e 0.02/1/0.61 para a amostra sem DMF, ou seja, na fase inicial do sol-gel não se observam diferenças significativas com o que foi registado em solução alcoólica neutra excepto para a banda a 600 nm que é mais intensa, principalmente na amostra com DMF. Com a secagem do sol-gel os seus espectros sofreram uma alteração na ordem de grandeza das três bandas ficando agora com as seguintes amplitudes relativas: 0.06/1/0.30 para a amostra com DMF; e 0.02/1/0.34 para a amostra sem DMF. Esta alteração poderá indicar uma mudança no meio onde a porfirina se insere que ocorre durante o processo de secagem.

Em termos de decaimentos de fluorescência temos a registar o aparecimento de um decaimento com duas exponenciais como pode ser observado na tabela seguinte, contrariamente ao observado na solução de etanol que possuía um decaimento mono-exponencial com um tempo de vida de cerca de 10 ns. No caso das amostras com DMF a segunda componente tem um tempo de vida aproximado ao da segunda componente observada no solvente DMF (6.0 ns) enquanto que no caso da amostra sem DMF o tempo de vida desta segunda componente aproxima-se mais de uma das componentes observada nas soluções de etanol acidificado (4.8 ns).

Tabela 4.6 – Tempos de vida de fluorescência de TCPP em sol-gel – evolução temporal.

Amostra	τ_1 (ns)	α_1	τ_2 (ns)	α_2	τ_3 (ns)	α_3	χ^2
c/ DMF inic	11.3±0.1	0.89	5.7±1.0	0.11			1.15
fim	10.6±0.1	0.55	5.8±0.5	0.28	0.7±0.2	0.17	1.12
s/ DMF inic	11.3±0.1	0.90	4.8±0.8	0.10			1.11
fim	11.2±0.1	0.49	5.3±0.5	0.15	0.5±0.1	0.36	1.15

Uma tentativa de obtenção das cinéticas de decaimento das diversas espécies presentes foi efectuada num estado intermédio de secagem do sol-gel tendo-se obtido os seguintes resultados para a amostra com DMF:

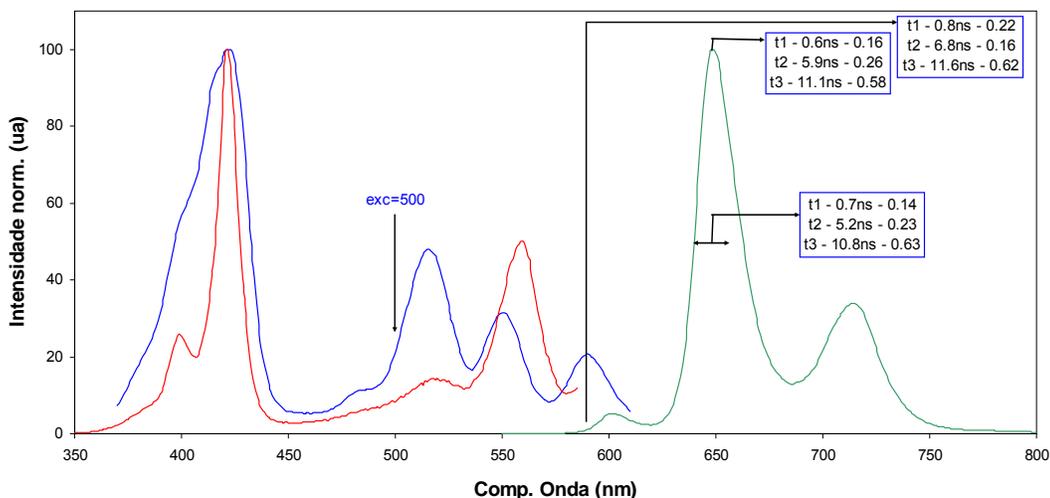


Figura 4.2.37 – Cinéticas de decaimento da TCPP no sol-gel com DMF.

Neste gráfico as setas no lado da emissão indicam os comprimentos de onda da radiação colectada. Uma análise simplista destes resultados indica que a espécie responsável pela emissão nos 600 nm também deverá ser responsável pelo tempo de vida de ~ 0.7 ns. Por outro lado a espécie monomérica neutra parece ser a responsável pelo tempo de vida de ~ 11 ns, enquanto que o decaimento com um tempo de vida de ~ 6 ns será da responsabilidade de uma terceira espécie.

No caso da amostra sem DMF esta foi excitada com diferentes comprimentos de onda sendo recolhida a emissão sempre no mesmo intervalo.

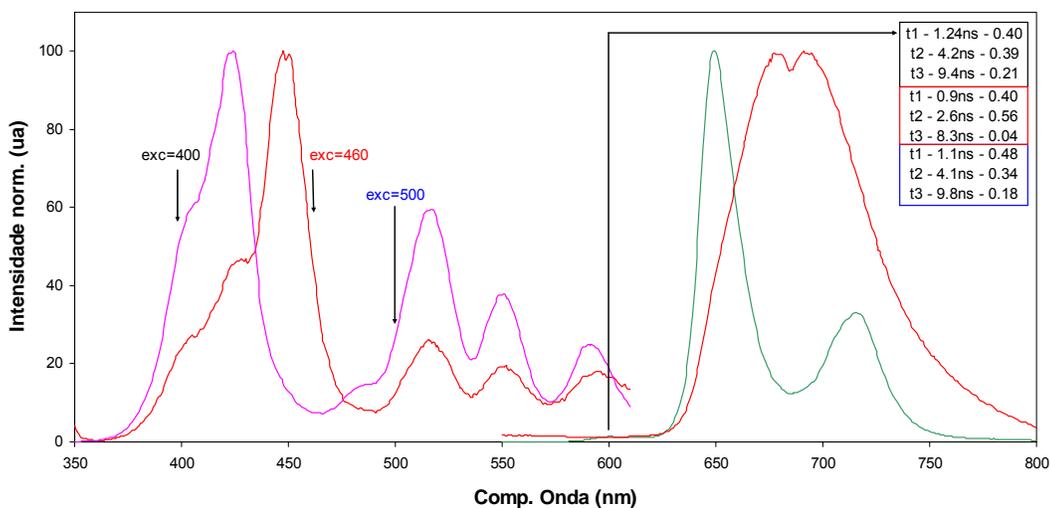


Figura 4.2.38 – Cinéticas de decaimento das várias espécies presentes no sol-gel sem DMF.

Assim, podemos verificar que a espécie monomérica neutra deverá ser responsável pelo tempo de vida de ~ 9 ns enquanto que a espécie protonada é responsável pelo tempo de vida de 2.6 ns. As componentes com ~ 1 ns e 4 ns, que também aparecem nas soluções acidificadas de etanol podem ser devidas a esta espécie ou devido à formação de agregados a partir desta espécie.

Comparando estes valores com os obtidos no sol-gel final verificamos que é na amostra sem DMF que se observam maiores alterações. De facto, nesta amostra a componente com 2.6 ns desaparece o que corrobora a sua anterior atribuição à espécie protonada dado que também nas medidas em estado estacionário se tinha verificado o seu desaparecimento. Também a componente com ~ 1 ns desaparece dando lugar a uma componente com ~ 0.5 ns que se mostra mais relevante nesta amostra do que na amostra com DMF (além de ser um tempo mais curto). Por fim, as componentes com ~ 9 ns e 4 ns vêm os seus valores subir para 11.2 ns e 5.3 ns, respectivamente, aproximando-se dos valores obtidos na amostra com DMF. Este facto deve-se à alteração do meio, verificada durante a expulsão dos solventes do interior da amostra, passando de um meio onde o isopropanol/etanol são os solventes principais para um meio menos polar correspondente à matriz de dióxido de titânio.

Em termos das medidas de anisotropia podemos observar que na fase intermédia do sol-gel ambas as amostras registavam anisotropias baixas, muito dependentes do comprimento de onda principalmente na zona da banda Q_{IV} e Q_{III} , embora a da amostra com DMF apresente uma amplitude ligeiramente superior na oscilação nesta zona apresentando valores negativos. À medida que o sol-gel secava os valores de r sofreram uma diminuição apresentando valores praticamente iguais para as duas amostras no final da secagem.

É de salientar que esta porfirina apresenta uma estabilidade apreciável que pode ser verificada pela presença das transições fora do plano durante todo o processo o que indica que não existem alterações mesmo ao nível da sua conformação. A espécie responsável pela emissão nos 600 nm apresenta em geral uma anisotropia menos estruturada em termos de comprimento de onda. Este facto é compatível com a formação de agregados a partir da forma monomérica da TCPP.

A apresentação e análise das medidas de anisotropia resolvida no tempo são, novamente, remetidas para um capítulo posterior.

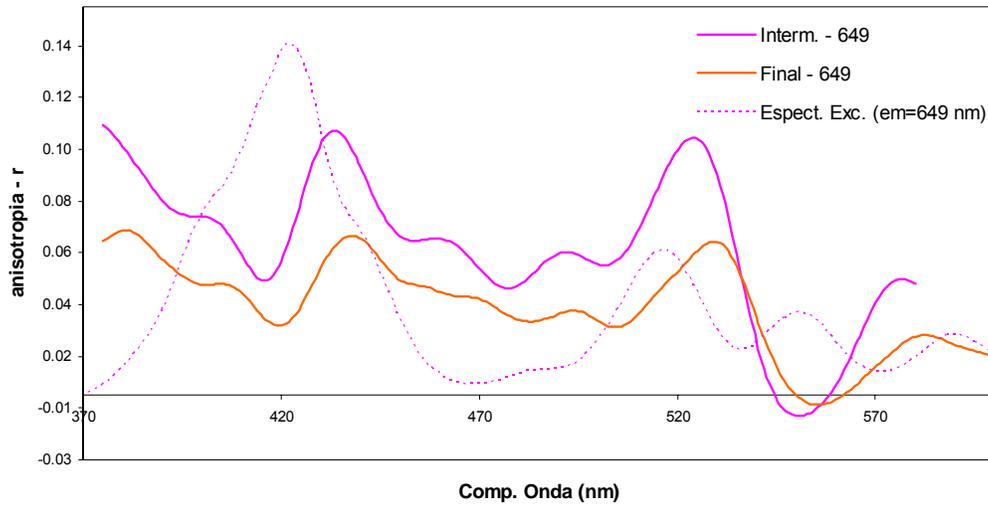


Figura 4.2.39 – Anisotropia da excitação da TCPP na amostra de sol-gel com DMF.

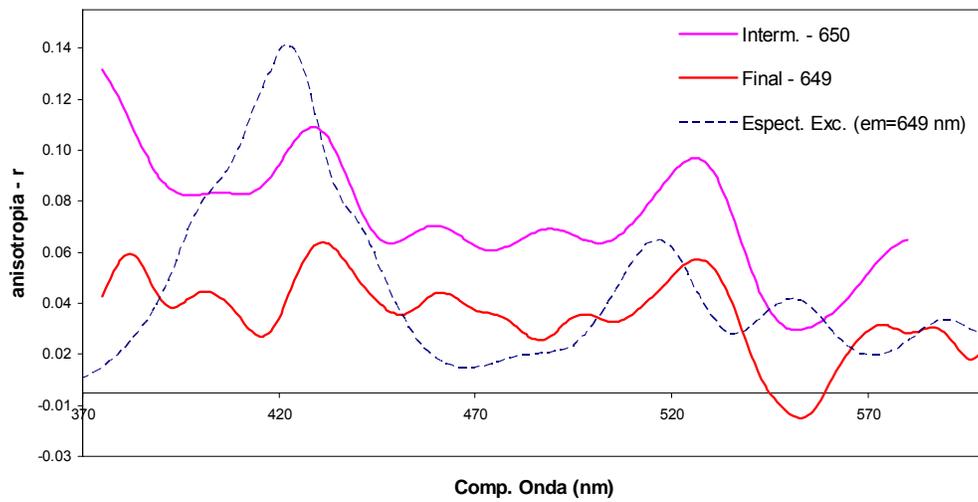


Figura 4.2.40 – Anisotropia da excitação da TCPP na amostra de sol-gel sem DMF.

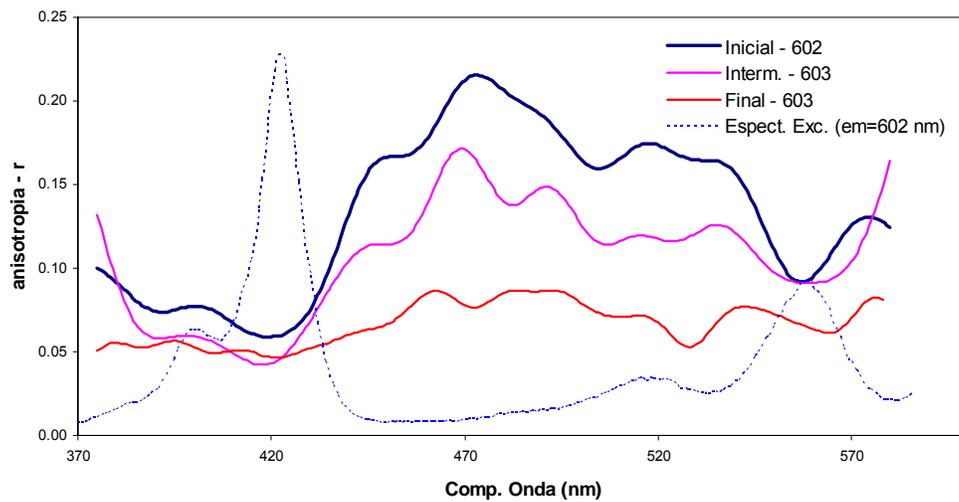


Figura 4.2.41 – Anisotropia da excitação da TCPP na amostra de sol-gel com DMF ($\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$).

4.2.3 Análise das Anisotropias Resolvidas no Tempo

Procedemos agora à análise dos resultados obtidos para as anisotropias resolvidas no tempo para a MP, CP, TCPP e OEP incorporadas no sol-gel. Como anteriormente foi referido, esta análise será, fundamentalmente, comparativa, atendendo aos diferentes graus de interação esperados entre o corante e a matriz e aos tempos de vida registados para as amostras, e as suas conclusões deverão ser sempre consideradas como meras hipóteses. Este facto é ainda mais realçado ao constatarmos a variedade de resultados obtidos para as diferentes porfirinas nos dois tipos de matriz, com e sem DMF. Nas tabelas seguintes são apresentados os tempos de correlação de rotação obtidos para as várias amostras seguindo modelos limitados a sistemas com duas componentes.

Tabela 4.7 – Resultados das medidas de anisotropia resolvida no tempo da MP, CP, TCPP e da OEP incorporadas nas matrizes de TiO₂ finais ($\lambda_{exc} \approx 500$ nm).

Amostra	ϕ_1 (ns)	β_1	ϕ_2 (ns)	β_2	r_0	r_∞	χ^2	
c/DMF	MP	2.6±0.4	0.145	10.7±4.8	-0.109	0.091	0.055	1.01
	CP			19.0±2.0	-0.084	0.063	0.147	1.06
	TCPP	1.2±0.1	0.137	35.3±31.2	0.028	0.159	-0.006	1.03
	OEP	6.8±1.4	0.031			0.043	0.012	0.98
s/DMF	MP	1.5±0.3	0.091			0.192	0.102	1.06
	CP ^(a)	-	-	-	-	-	-	-
	TCPP	1.3±0.1	0.169	19.1±1.7	0.030	0.200	0.001	0.96
	OEP	1.1±0.2	0.101	24.6±3.6	0.017	0.103	-0.016	0.97

Confirmando os valores obtidos para a anisotropia em estado estacionário, verificamos que todas as porfirinas apresentam maiores anisotropias nas amostras sem DMF do que nas amostras com este aditivo. Entre estas, a OEP é a que apresenta menores valores. Os ajustes obtidos para a MP e para a CP nas amostras com DMF revelaram a contribuição de uma polarização negativa para a anisotropia que possui um tempo de rotação mais longo no caso da CP. Esta componente mais longa também surge nas amostras com TCPP e, por comparação destes dados com as cinéticas de decaimento de fluorescência observadas para cada amostra, **Error! Not a valid bookmark self-reference.**, parece estar associada à presença da forma monomérica livre (a azul nas tabelas seguintes). Neste caso vamos permitir-nos uma simplificação que é considerarmos que às espécies monomérica livres neutras e protonadas corresponde apenas um tempo de correlação de rotação, ϕ .

^(a) A muito baixa intensidade da fluorescência da CP na amostra final sem DMF tornou inviável a medição da sua anisotropia resolvida no tempo.

Tabela 4.8 – Tempos de vida da MP, CP, TCPP e da OEP nas matrizes de sol-gel de TiO₂ finais com e sem DMF.

Amostra	τ_1 (ns)	α_1	τ_2 (ns)	α_2	τ_3 (ns)	α_3	χ^2	
c/DMF	MP	1.6±0.1	0.34	5.4±0.1	0.55	12.9±0.2	0.11	1.10
	CP	1.4±0.1	0.28	7.3±0.4	0.31	15.9±0.1	0.42	1.08
	TCPP	0.7±0.2	0.17	5.8±0.5	0.28	10.6±0.1	0.55	1.12
	OEP	0.7±0.1	0.45	5.4±0.4	0.14	15.9±0.1	0.41	1.09
s/DMF	MP	0.5±0.01	0.92	6.4±0.2	0.02	2.2±0.3	0.06	1.10
	CP	0.6±0.02	0.84	6.6±0.1	0.04	2.2±0.2	0.12	1.11
	TCPP	0.5±0.1	0.36	5.3±0.5	0.15	11.2±0.1	0.49	1.15
	OEP	0.7±0.1	0.39	5.5±0.3	0.22	14.2±0.1	0.39	1.09

Recorrendo ao HyperChem, foram calculados os volumes das quatro porfirinas tendo-se obtido para a MP o valor de $1.56 \times 10^{-27} \text{ m}^3$, para a CP foi obtido $1.69 \times 10^{-27} \text{ m}^3$, para a TCPP o volume foi de $1.87 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ e para a OEP um valor de $1.60 \times 10^{-27} \text{ m}^3$. Atendendo a estes valores foi traçado o gráfico dos tempos de correlação rotacional obtidos para estas espécies em matrizes com DMF em função do seu volume hidrodinâmico (Figura 4.2.42) e, recorrendo à equação 2.11, foi extraído do declive da recta de ajuste um valor para a viscosidade do meio onde as mesmas espécies se encontram da ordem dos $\eta = 0.33 \pm 0.03 \text{ P}$. Embora este valor seja cerca de três vezes menor do que o reportado por Marchi (154) é preciso salientar que os processos de preparação das amostras de sol-gel bem como os métodos de medição são completamente diferentes e deles podem resultar variações muito grandes das viscosidades das amostras.

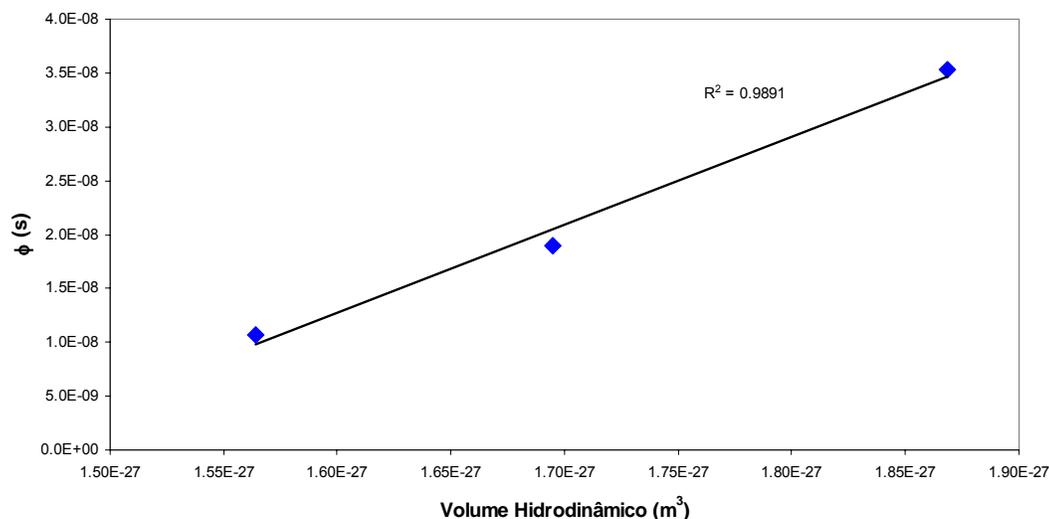


Figura 4.2.42 – Gráfico dos tempos de correlação rotacional em função do volume hidrodinâmico da MP, CP e TCPP.

Este valor de viscosidade do meio pode ser considerado relativamente elevado (aproximadamente duas vezes a viscosidade do etilenoglicol, $\eta = 0.17$ P) e aponta para a localização das porfirinas junto das paredes dos poros, interagindo com os seus grupos hidróxido através de forças fracas do tipo electrostático, de van der Waals ou pontes de hidrogénio. No caso da OEP no sol-gel com DMF o tempo de rotação obtido traduz-se numa viscosidade aparente menor, da ordem dos $\eta = 0.17 \pm 0.03$ que pode ser explicado pelo facto desta porfirina não possuir grupos iónicos e, como tal, a sua afinidade em relação à superfície dos poros ser menor levando-a a situar-se em meios mais no interior da fase líquida da matriz, principalmente no DMF dada a sua maior solubilidade neste solvente comparativamente com a baixa solubilidade registada em solventes alcoólicos.

Esta componente mais longa também aparece com a TCPP e a OEP nas amostras de sol-gel sem DMF. Para estas amostras, a anisotropia apresenta duas componentes rotacionais positivas sendo a anisotropia final próxima de zero. A componente mais longa apresenta valores de ϕ de 19.2 ns e 24.6 ns, respectivamente e, analisando as cinéticas de decaimento da fluorescência, concluímos que deverá ser da responsabilidade das espécies monoméricas presentes. Uma segunda componente rotacional mais curta, de 1.3 ns para a TCPP e 1.1 ns para a OEP, deverá ser da responsabilidade das formas agregadas presentes nas amostras (a vermelho nas tabelas).

A associação deste tempo de correlação rotacional às possíveis espécies agregadas torna-se mais evidente ao analisar o caso da MP nas amostras sem DMF. De facto, para estas amostras verificamos a existência de apenas uma componente, que possui um tempo de rotação de 1.5 ns. A comparação com os tempos de vida das espécies na matriz mostra que neste caso a componente maioritária, $\alpha = 0.92$, possui um tempo de vida de $\tau = 0.5$ ns, devendo corresponder à forma agregada provavelmente adsorvida à superfície dos poros.

Voltando às amostras de sol-gel com DMF, podemos verificar que também nestas aparecem as componentes com tempos rotacionais mais curtos. Contudo algumas diferenças são observadas. No caso da MP esta segunda componente possui um ϕ ligeiramente maior de 2.6 ns. A análise dos seus tempos de vida revela a presença de uma componente com um tempo de vida de 1.6 ns, também superior ao observado nas amostras sem DMF. A explicação para esta diferença pode relacionar-se com a dimensão dos agregados formados. De facto, quanto maior o tamanho (ou ordem) dos agregados formados menor será o tempo de vida dos seus estados excitados enquanto que mais rápida deverá ser a despolarização da sua fluorescência devido a processos de transferência de energia intramolecular entre estados singletos das moléculas de porfirina que constituem o agregado (Yatskou 155).

Em relação a r_{∞} verificamos que a MP e a CP apresentam valores diferentes de zero, o que revela que a espécie em análise possui os seus movimentos de rotação

razoavelmente limitados, e que no caso das amostras com DMF é superior para a CP (4 grupos carboxilo) em relação à MP (2 grupos carboxilo). No caso da TCPP este valor é, de maneira algo surpreendente, praticamente zero nas duas amostras. Também podemos verificar que apenas a MP e a CP apresentam anisotropias com componentes negativas nas amostras com DMF o que se traduz em decaimentos crescentes ao longo do tempo ($r_0 < r_\infty$). Este comportamento não é observado para a TCPP nem nas amostras sem DMF onde observamos uma anisotropia com comportamentos “normais”, ou seja, com um valor de r_0 maior do que o valor de r_∞ . No caso da TCPP esta ausência de componentes negativas poderá ser resultado do anel porfírico apresentar uma geometria que não é completamente plana, adoptando uma geometria na forma de sela.

Existem pelo menos duas explicações possíveis para o aparecimento de componentes negativas nas anisotropias resolvidas no tempo. Uma relaciona-se directamente com as diferentes polarizações das transições das bandas Q que puderam ser observadas nos espectros de anisotropia de excitação (Figura 4.2.21, Figura 4.2.23, Figura 4.2.39 e Figura 4.2.40). Esta dependência com o comprimento de onda também pôde ser observada na anisotropia resolvida no tempo para a CP nas amostras com DMF, como pode ser verificado na figura seguinte.

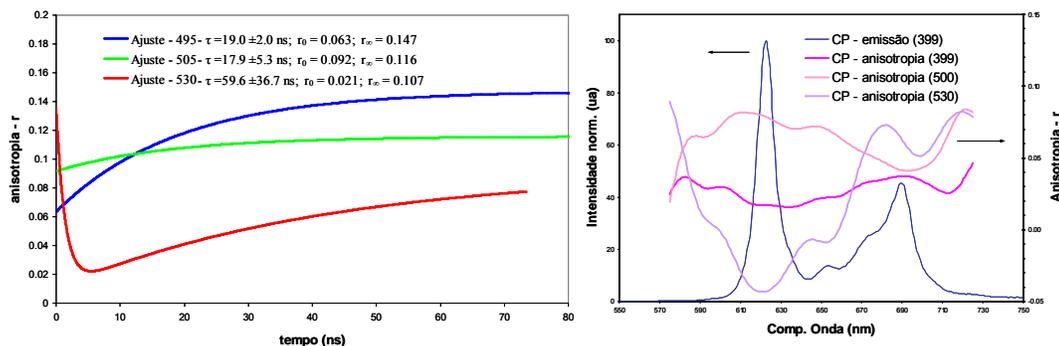


Figura 4.2.43 – Anisotropia resolvida no tempo da CP em sol-gel de TiO_2 com DMF excitando em três comprimentos de onda diferentes. Comparação com a dependência da anisotropia de emissão em estado estacionário com o comprimento de onda de excitação.

A manutenção do tempo de rotação indica que estamos na presença da mesma espécie mas o maior valor de r_0 quando a excitação ocorre próximo do comprimento de onda da anisotropia máxima em estado estacionário em comparação com o menor valor quando a excitação ocorre nos 530 nm, próximo do valor mínimo da anisotropia em estado estacionário revela a presença das transições fora do plano da espécie monomérica. Na espécie agregada, o acoplamento excitónico entre as moléculas com transferências de momentos dipolares entre as diferentes bandas Q bem como a coordenação dos átomos de azoto do anel porfírico diminuem drasticamente as contribuições dos momentos de

transição fora do plano produzindo um efeito de alisamento da anisotropia de estado estacionário e um decaimento de anisotropia positivo.

É interessante verificar que a banda β da emissão apresenta uma anisotropia praticamente independente do comprimento de onda de excitação. Este facto tinha já sido observado por Gurinovich (39) e, segundo este autor, deve-se ao facto das bandas de absorção I e III (Q_{ax} e Q_{ay}) de uma porfirina com simetria do tipo D_{2h} corresponderem a osciladores lineares enquanto que as bandas II e IV ($Q_{\beta x}$ e $Q_{\beta y}$) corresponderem a um osciladores planares. De igual modo, a primeira banda da emissão (α) corresponde a um oscilador linear, com uma direcção igual à da banda I ou à banda III da absorção, enquanto que a segunda banda (β) corresponde a um oscilador planar.

Ambas as amostras apresentam decaimentos de anisotropia com duas componentes, embora no caso da amostra com DMF a componente mais longa tenha associado um erro substancial. Nas duas amostras, a componente com menor tempo de rotação é a mais importante, possuindo um valor inicial mais elevado na amostra sem DMF, e a anisotropia tende para zero com o tempo. Comparando estes resultados com os correspondentes aos tempos de vida registados para estas amostras, podemos verificar que a espécie mais importante é a correspondente ao monómero cujo tempo de vida não parece alterado por qualquer processo de transferência (pois o seu tempo de vida é igual ao observado em solução)

Uma segunda explicação para o aparecimento de uma anisotropia crescente ao longo do tempo é sugerida por Lakowicz (42) que prevê que num sistema em que exista presente uma espécie livre com um determinado tempo de vida em equilíbrio com a sua forma ligada que possui um tempo de vida mais longo, a anisotropia pode ter este tipo de comportamento.

Infelizmente não foi possível aceder em tempo útil a novas técnicas que se têm revelado muito interessantes na resolução das anisotropias obtidas tais como a utilização de uma "streak camera" ou a utilização de modelos de análise global aplicados à anisotropia mas, de qualquer forma, as expectativas criadas pelos resultados já obtidos justificam que as mesmas sejam aplicadas num futuro próximo a estes sistemas.

4.3 Porfirinas Metálicas

A introdução de um metal central nas porfirinas produz alterações significativas das mesmas principalmente ao nível da sua capacidade de acomodar carga e injectar electrões para a banda de condução da matriz. Porém a utilização de catálise ácida na preparação das amostras de sol-gel acarreta grandes inconvenientes em termos da estabilidade estrutural destes fluoróforos podendo ser apontada a perda do metal central como a principal degradação sofrida pelas mesmas, como podemos observar com a

ZnTSP. Este aspecto resulta fundamental na aferição da utilidade da incorporação de derivados metálicos das porfirinas na estrutura do sol-gel.

Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados obtidos do processo de incorporação de algumas porfirinas metálicas – AlOHTPP, FeTPP e MgTPP. A selecção das porfirinas para incorporação nas matrizes de TiO_2 prendeu-se sobretudo com o interesse do estudo em meio confinado de espécies com grande importância quer em meios biológicos (FeTPP em relação à hemoglobina e MgTPP em relação à clorofila) nomeadamente em processos de transferência de energia/electrão, comparando-as com uma porfirina de alumínio, uma vez que esta é reportadamente vantajosa quer em termos de possibilidade de transferência de electrão quer em termos de estabilidade.

Todas as porfirinas metálicas estudadas foram sintetizadas e gentilmente cedidas pelo Doutor Anthony Harriman tendo sido utilizadas sem qualquer posterior purificação.

4.3.1 Estudos em solução

Todas as porfirinas metálicas estudadas apresentaram uma alta solubilidade em etanol embora revelassem diferentes propriedades e sensibilidades em relação ao pH. Na Figura 4.3.1 são apresentados os resultados obtidos em solução de etanol bem como as alterações espectroscópicas observadas quando se acidificaram as soluções com HCl bem como quando se adicionou NH_3 para ensaiar a reversibilidade do processo.

A MgTPP mostrou-se muito sensível à variação das condições de pH da solução. De facto, a adição de ácido à solução em etanol provoca o imediato desvio da banda de Soret dos 422 nm para os 441 nm, típicos da forma dicatião de alguma porfirinas de hidrogénio. Típica é também a alteração sofrida nas bandas Q passando das duas bandas a 562 e 601 nm para três bandas sendo uma mais intensa a 656 nm. A análise mais detalhada da banda de Soret permite verificar que esta é composta de duas bandas, uma de maior intensidade nos referidos 441 e outra menor centrada nos 422 nm. A posterior neutralização com base da solução não conduziu a um espectro de absorção igual ao da forma inicial mas sim a um semelhante ao obtido para porfirinas não metálicas com a banda de Soret centrada nos 414 nm e com uma estrutura de quatro bandas Q com a primeira e mais intensa a ocorrer cerca dos 512 nm, ou seja, a adição de ácido promoveu a remoção do metal central da MgTPP.

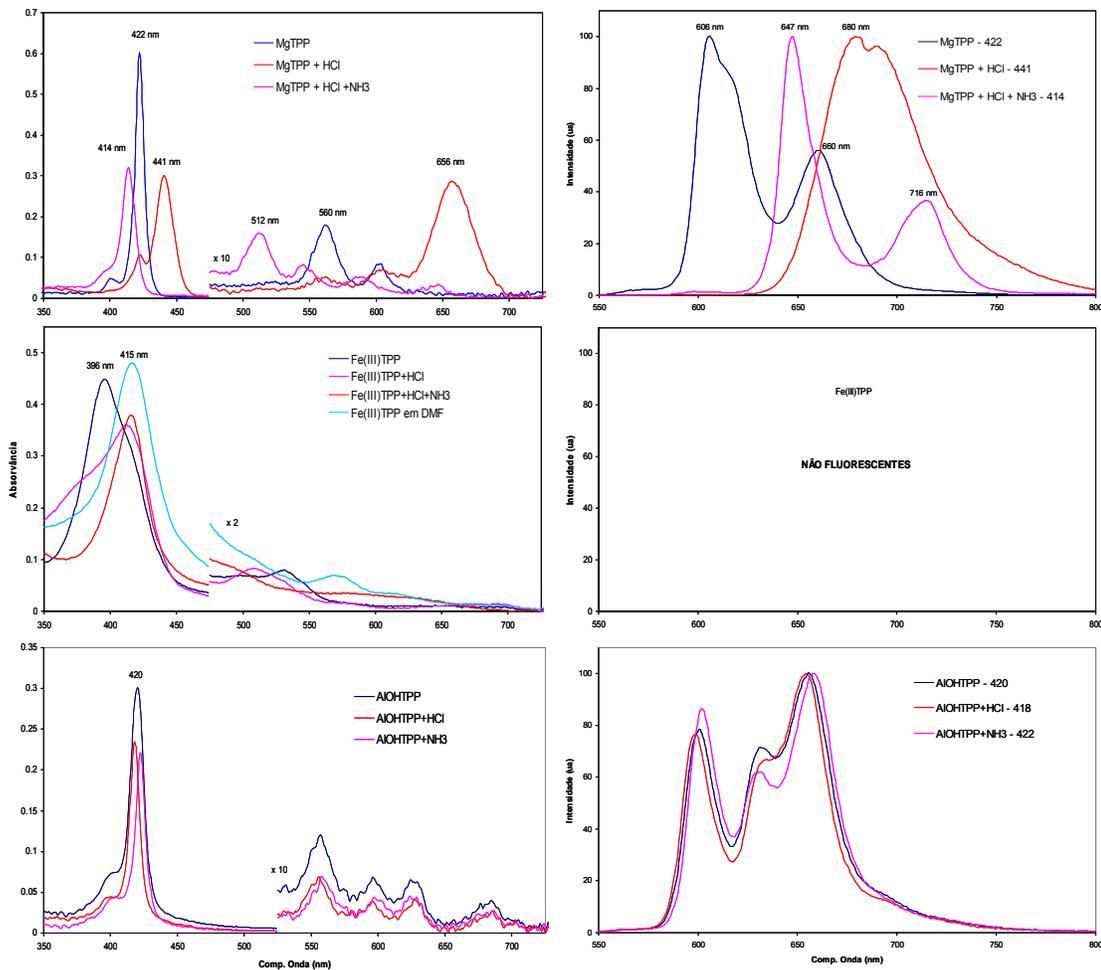


Figura 4.3.1 – Espectros de absorção e de emissão da MgTPP, FeTPP e AlOHTPP em etanol, com adição de HCl e com a adição de NH_3 .

Da análise dos seus espectros de emissão podemos verificar que a porfirina de magnésio apresenta duas bandas centradas a 606 e 660 nm. A banda nos 606 nm tem subjacente uma outra banda que poderá ser atribuída à presença de agregados em solução. Aquando da adição de ácido estas bandas alteram-se dando origem a apenas uma banda desdobrada com máximo a cerca de 680 nm. Este espectro é coincidente agora com a porfirina não metálica protonada (ou seja, o seu dicatión). A adição da base leva ao ressurgimento da espécie neutra mas agora com as suas bandas de emissão centradas em 650 e 716 nm, mais uma vez coincidentes com as bandas da porfirina de hidrogénio.

Os tempos de vida registados para estas espécies podem ser analisados na seguinte tabela:

Tabela 4.9 – Tempos de vida de fluorescência da MgTPP em soluções de etanol e DMF.

Solução	τ_1	α_1	τ_2	α_2	χ^2
DMF	1.2	0.16	6.8	0.84	1.08
EtOH	3.4	0.06	6.8	0.94	1.16
EtOH+HCl	2.2	0.99	6.5	0.01	1.14
EtOH+HCl+NH ₃	-	-	10	1.00	1.14

Os tempos de vida obtidos em solução neutra são atribuídos à espécie monomérica, 6.8 ns maioritária, e a agregados, 3.4 ns e 1.2 ns em etanol e DMF, respectivamente. A adição de ácido na solução de etanol leva a uma desmetalização da porfirina com protonação do centro do anel pirrólico apresentando esta espécie um tempo de vida de 2.2 ns. De qualquer forma ainda se observam traços da forma metálica. Após neutralização da solução obtemos apenas a porfirina não metálica, com um tempo de vida de 10 ns, confirmando que a MgTPP sofreu total perda do metal central.

Da análise dos espectros de absorção da Fe(III)TPP verificamos que na solução inicial de etanol, linha azul escuro no espectro respectivo da Figura 4.3.1, a porfirina se encontra sobretudo na forma do seu complexo hidratado [Fe(III)TPP(OH₂)]⁷⁻ (Chen 156, El-Awady 157). A adição do ácido, magenta, parece favorecer a agregação desta espécie que é revertida pela adição posterior de base dando origem neste caso à forma não complexada [Fe(III)TPP]⁺, a vermelho. Na presença de DMF, espectro a azul claro, pode observar-se a formação de μ -oxo dímeros de fórmula geral [Fe(III)TPP]₂O. Entretanto, o baixo rendimento quântico da FeTPP tornou impossível a obtenção de espectros de emissão, o que implicou nesta fase o abandono da utilização de algumas das técnicas, nomeadamente no que concerne à obtenção das cinéticas de decaimento de fluorescência.

A AlOHTPP revelou-se como a mais estável na presença de ácido ou de base. Tal facto pode ser observado a partir da análise dos espectros quer de absorção quer de emissão, onde se verificou que a adição de HCl e de NH₃ não produzia qualquer alteração significativa nos seus espectros. Nos espectros de absorção regista-se o ligeiro desvio da banda de Soret de 420 para 418 nm acompanhado de um desvio no mesmo sentido das bandas Q.

Nos espectros de emissão a única alteração registada prende-se com a diminuição da banda dos 632 nm. Esta banda surge aquando da preparação das soluções, tanto em DMF como em etanol, diminuindo com o tempo e parece ser devida à presença de agregados na solução na fase inicial da dissolução.

Esta estabilidade apresentada pela AlOHTPP em condições ácidas levou-nos a seleccioná-la para preparação de um sistema misto porfirina/ftalocianina que será

apresentada num capítulo posterior e, para evitar redundâncias, o seu estudo será apenas desenvolvido nessa fase.

4.3.2 Estudos em sol-gel

Foram preparadas amostras de sol-gel, com e sem DMF, onde as três porfirinas metálicas, MgTPP, FeTPP e AlOHTPP, foram incorporadas sendo a análise desta última realizada no capítulo seguinte.

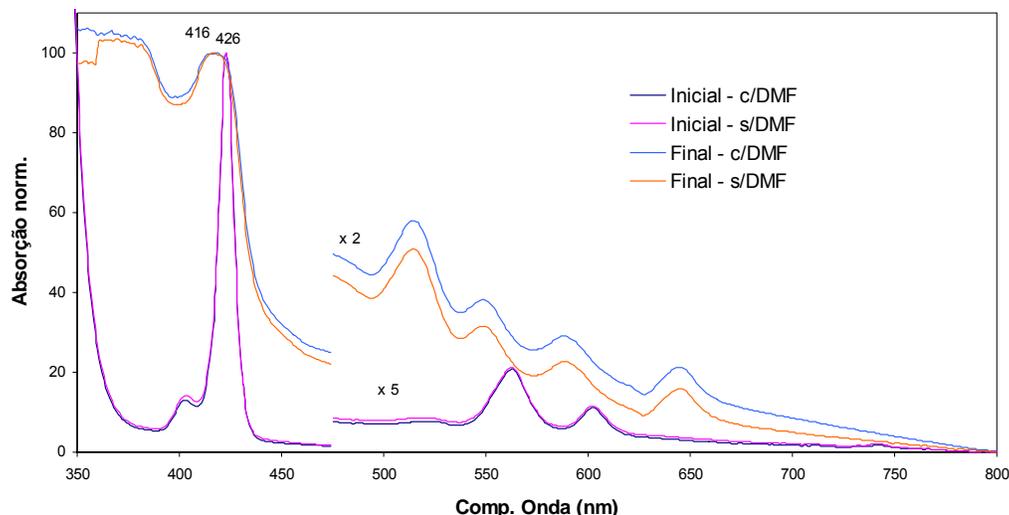


Figura 4.3.2 – Espectros de absorção da MgTPP em sol-gel.

No caso da MgTPP observou-se que na fase inicial de secagem os espectros de absorção de ambas as amostras eram semelhantes aos obtidos em etanol, não revelando a presença de quaisquer agregados, espécies protonadas ou perdas do metal central. Porém durante a secagem os espectros sofreram alterações que reflectem a perda total do metal central, Figura 4.3.2. Este processo revelou-se, como seria de esperar, muito mais célere na amostra sem DMF, mas no final do processo de secagem os resultados eram iguais.

A transição da espécie metálica para a espécie não metálica pôde ser acompanhada através da emissão que revelou também a total ausência de espécies protonadas durante este processo em ambas as amostras.

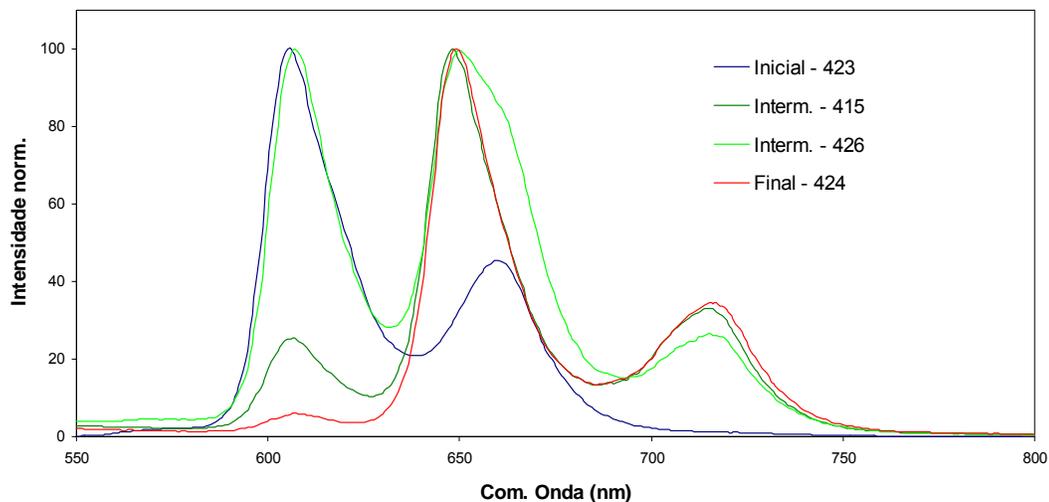


Figura 4.3.3 – Espectros de emissão MgTPP em sol-gel com DMF.

Para as amostras sem DMF os espectros de emissão obtidos encontram-se na figura seguinte:

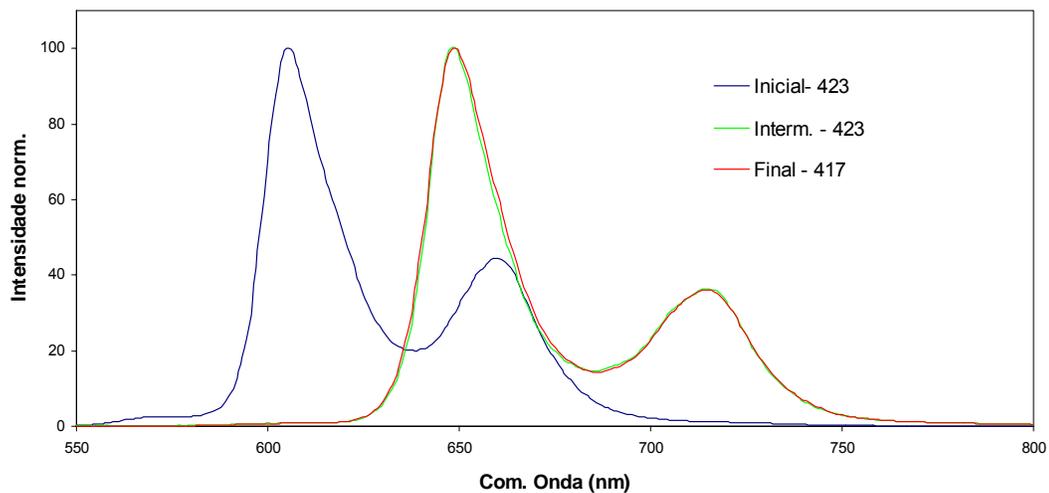


Figura 4.3.4 - Espectros de emissão MgTPP em sol-gel sem DMF.

Comparando os espectros obtidos para estas duas amostras verificamos que na amostra sem DMF o processo de desmetalização é mais rápido, o que é compatível com a importância para este processo da presença e do acesso do ácido à porfirina. Contudo o facto de não surgirem quaisquer bandas indicando a presença da forma protonada indica que o processo deverá estar relacionado com a interacção entre a porfirina e a matriz de dióxido de titânio sendo esta a responsável pela desmetalização.

Os espectros de excitação obtidos para estas duas amostras reflectem a presença da espécie metálica que ao desaparecer dá lugar à espécie não metálica.

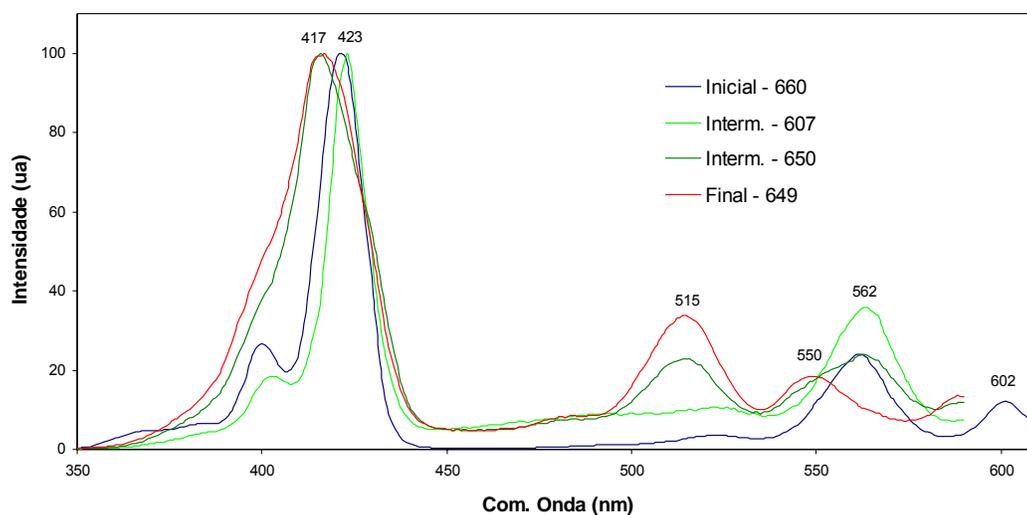


Figura 4.3.5 – Espectros de excitação da MgTPP em sol-gel com DMF.

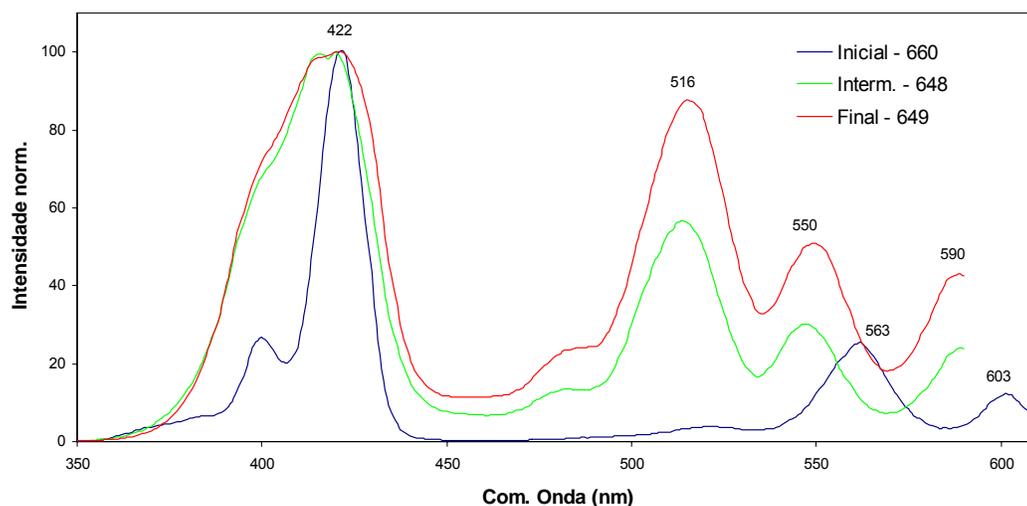


Figura 4.3.6 - Espectros de excitação da MgTPP em sol-gel sem DMF.

Porém na amostra com DMF aparece uma terceira espécie que considero ser a forma agregada da porfirina. Esta forma só aparece na amostra com DMF devido ao facto da porfirina apresentar uma mais elevada solubilidade neste solvente. Este facto diminui a interacção da porfirina com a matriz o que associado ao facto da expulsão do DMF ser muito mais lenta que os demais solventes leva ao confinamento da porfirina no DMF retido nos poros do gel final. Aí a sua elevada concentração força a agregação.

Os tempos de vida obtidos para estas amostras apresentam diferenças significativas conforme se tratam de amostras com ou sem DMF. Assim, como podemos verificar na tabela seguinte, no estágio final do processo de secagem a amostra com DMF apresentava um tempo de vida da componente principal da ordem dos 0.6 ns seguido da componente de 3.2 ns que anteriormente foi associada à espécie agregada. A componente de 10.1 ns correspondente à forma originada pela perda do metal central é minoritária (embora o seu peso na fluorescência seja dos maiores).

Na amostra sem DMF podemos constatar que nesta fase a espécie dominante já é a correspondente à porfirina sem o metal, o que está de acordo com os estudos em estado estacionário, ou seja, na ausência de DMF a presença de ácido necessário ao processo de formação do sol-gel é responsável pela perda do átomo de magnésio do centro da porfirina.

Tabela 4.10 – Tempos de vida de fluorescência das amostras com incorporação de MgTPP.

Amostra	τ_1	α_1	τ_2	α_2	τ_3	α_3	χ^2
inicial			3.5±0.2	0.09	7.0±0.03	0.91	1.17
c/ DMF interm.	0.4±0.02	0.72	3.4±0.1	0.19	10.3±0.1	0.09	1.16
final	0.6±0.02	0.71	3.2±0.1	0.20	10.1±0.1	0.09	1.09
inicial			4.2±0.4	0.26	7.4±0.04	0.74	1.16
s/ DMF interm.	0.4±0.2	0.19	5.5±0.6	0.20	11.4±0.04	0.61	1.12
final	0.7±0.1	0.26	6.4±0.4	0.32	11.2±0.1	0.42	1.11

Para o caso da FeTPP, os espectros de absorção e de emissão/excitação obtidos variaram da maneira que se encontra ilustrada na Figura 4.3.7. Deste conjunto de espectros há que salientar o facto de o rendimento quântico apresentado pela Fe(III)TPP em sol-gel se revelar muito maior do que o verificado em solução de etanol. Destas amostras é a que possui DMF que sofre maiores alterações com o processo de secagem. O aparecimento de duas bandas largas não estruturadas, na região dos 500 nm na excitação e nos 680 nm na emissão, indicam uma eventual agregação da porfirina. Mas a alteração mais significativa ocorre ao nível da complexação. De facto, na amostra inicial a estrutura do espectro de absorção apontava para a presença da porfirina complexada com a água formando o complexo do tipo Fe(III)TPP(H₂O)₂ (Chen 156, El-Awady 157).

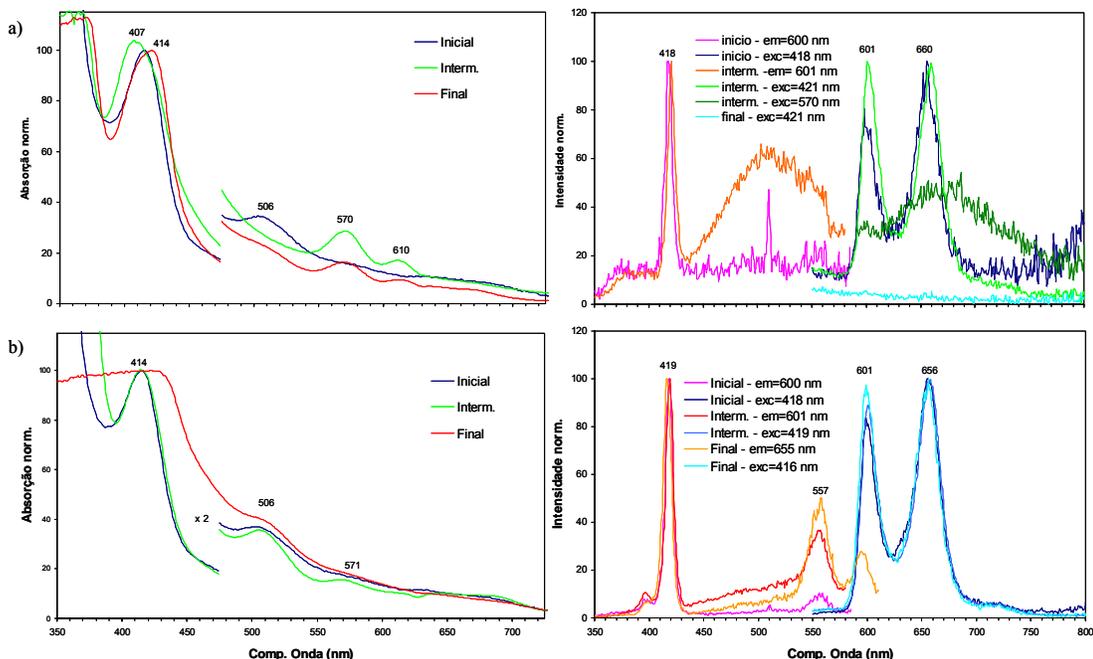


Figura 4.3.7 – Evolução temporal dos espectros de absorção e emissão/excitação da Fe(III)TPP em sol-gel a) com DMF e b) sem DMF.

Este complexo, fluorescente embora com rendimento quântico muito baixo, com o decorrer da secagem é substituído por um novo complexo agora do tipo resultante da interação com um átomo de azoto. Atendendo à composição da amostra, o mais provável é que esta complexação ocorra via o átomo de azoto do DMF o que pode ser verificado por comparação deste espectro de absorção com o obtido em solução de DMF. A formação deste novo complexo parece também ser responsável pelo aparente desaparecimento total da emissão de fluorescência.

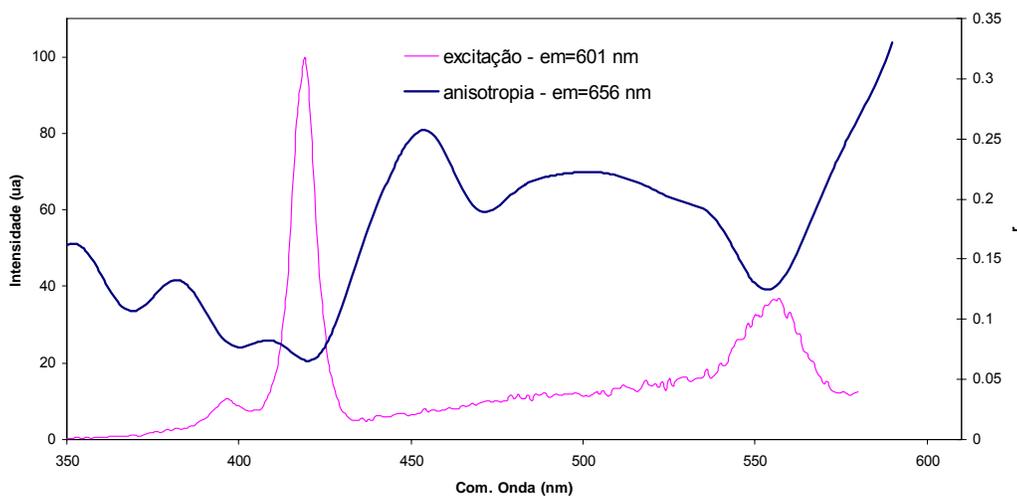


Figura 4.3.8 – Espectro de excitação e de anisotropia de excitação da Fe(III)TPP em sol-gel sem DMF após 135 dias de secagem.

O espectro de anisotropia de excitação desta última amostra mostra valores que revelam esta maior interação com a matriz, aproximando-se estes valores dos obtidos com algumas porfirinas carboxiladas. Este comportamento é esperado para bases livres, ou seja, sem átomo metálico no centro do anel e sem protonação dos azotos desse mesmo anel.

4.4 Análise de sistemas AIOHTPP/ClAlPc

O interesse na incorporação de sistemas porfirina/ftalocianina em matrizes de sol-gel deriva fundamentalmente das propriedades de fotoconversão e transferência de energia que estas espécies apresentam que, quando associadas, permitem uma maior cobertura espectral em termos de absorção. Do ponto de vista da transferência de energia, a sobreposição espectral da emissão da porfirina com a absorção da ftalocianina irá favorecer a transferência de energia. Esta sobreposição espectral permite a transferência da energia entre as espécies dentro do sistema deslocando-a para comprimentos de onda mais favoráveis. Como grande parte das suas aplicações decorrem em sistemas confinados o seu estudo em matrizes vítreas de sol-gel reveste-se de elevado interesse nomeadamente nos aspectos referentes à sua estabilidade, à formação de agregados e aos mecanismos de transferência de energia envolvidos, bem como a sua eficiência.

Porém, a análise destes sistemas apresenta sérias limitações decorrentes de dois factores experimentais. O primeiro prende-se com a forte absorção apresentada pelas ftalocianinas que provoca o aparecimento de fenómenos de filtro interno. Este tipo de fenómeno, como já foi referido anteriormente, envolve a emissão de fluorescência da porfirina que porém não chega ao detector devido à absorção da ftalocianina. Este processo é trivial, do ponto de vista da informação sobre o sistema que a sua análise nos permite obter, mas reflecte-se negativamente na análise de outros processos envolvidos de maior interesse. Este factor, aliado à necessidade de utilizar concentrações elevadas requerida pelos processos de transferência não radiativa, torna necessário, depois de efectuadas as medições da fluorescência, proceder-se à correcção dos respectivos espectros atendendo a efeitos de filtro interno devidos à absorção da ftalocianina. Este efeito foi analisado por diversos autores (42, 158, 159) sendo a expressão mais completa para o quantificar a apresentada por Gauthier (159):

$$\frac{F_{corr}}{F_{obs}} = \frac{2.3dA_{ex}}{1 - 10^{-dA_{ex}}} \times 10^{gA_{em}} \times \frac{2.3sA_{em}}{1 - 10^{-sA_{em}}} \quad \text{eq. 4.4}$$

onde F_{corr} e F_{obs} representam a fluorescência corrigida e observada respectivamente, d , s e g representam parâmetros geométricos do feixe de excitação e do percurso óptico e A_{ex} e A_{em} correspondem às absorções no comprimento de onda de excitação e de emissão. Só após esta correcção dos espectros para cada amostra são analisados os valores obtidos.

A segunda limitação experimental encontrada prende-se com a impossibilidade de obter um valor preciso para a concentração dos dopantes no durante o processo de secagem e no sol-gel final. De facto, a concentração das espécies incorporadas nas amostras vai variar ao longo deste processo devido à expulsão de solventes, devido à alteração das dimensões da matriz e, não menos importante, devido à ocorrência de fenómenos de agregação e de degradação. Estes factores, associados a alterações das propriedades do meio e mesmo interacção com o meio, impossibilitam o conhecimento preciso das suas concentrações. Deste modo, a única alternativa é trabalhar com valores aproximados com base nos valores iniciais. A realização de estudos complementares em solventes com viscosidade mais elevada bem como a utilização de sistemas micelares, a servir como modelo, tornou-se necessária para uma melhor análise e compreensão dos resultados obtidos.

Neste estudo escolhemos investigar uma potencial transferência de energia no sistema composto por uma porfirina de alumínio (AlOHTPP), actuando como dador, e uma ftalocianina também de alumínio (ClAlPc), como aceitador, utilizando a matriz de dióxido de titânio preparada pelo método de sol-gel como meio de suporte. Este sistema específico foi seleccionado devido à sua alta estabilidade durante a preparação da matriz por catálise ácida, especialmente no que diz respeito à protonação e agregação, além de possíveis fenómenos de desmetalização. Numa fase inicial, o sistema foi estudado em etanol e glicerol, um solvente com uma viscosidade elevada ($\eta \approx 1500$ mPa.s), de forma a uma melhor compreensão de fenómenos de supressão dinâmicos e estáticos que possam ocorrer entre as duas espécies.

4.4.1 Estudos em solução

Embora o carácter não iónico de ambas as espécies que constituem este sistema seja limitador da agregação, quer a AlOHTPP quer a ClAlPc apresentam alguma tendência para formar dímeros/agregados. Este facto levou-nos a efectuar alguns estudos para esclarecer o grau de importância destes processos e qual a sua relação com processos de formação de dímeros/agregados mistos.

A possibilidade de formação de agregados por parte da AlOHTPP foi estudada recorrendo a soluções de elevada concentração desta porfirina, $\approx 10^{-3}$ - 10^{-4} M. Nos espectros de absorção da figura seguinte, um desvio no máximo de absorção da banda de Soret é observado, de 420 para 418 nm, e aparece uma banda larga centrada nos 410 nm. Simultaneamente surge, na região das bandas Q, um aumento da banda a 625 nm e uma nova banda a 682 nm que é indicativa da presença de agregados.

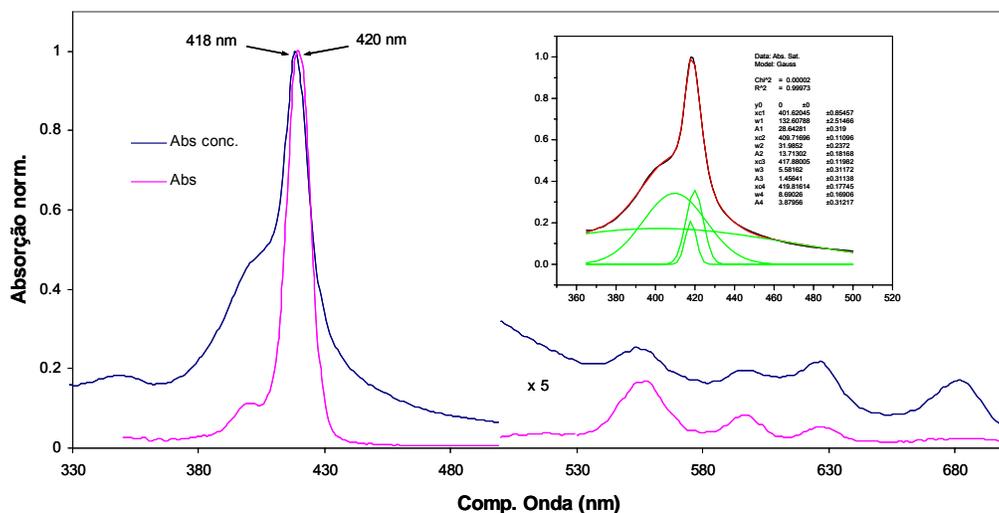


Figura 4.4.1 – Comparação dos espectros de absorção da AIOHTPP em soluções concentradas e diluídas em etanol.

A decomposição da zona da banda de Soret para a solução concentrada revelou a três bandas centradas a 410, 418 e 420 nm, sendo a primeira a mais larga. Comparando estes valores com os obtidos nas soluções diluídas podemos concluir que a banda a 420 nm corresponde ao monómero, a banda a 418 nm corresponde ao dímero enquanto que a banda nos 410 nm deverá corresponder a dímeros a maior ordem. Como estes agregados/dímeros apresentam desvios para o azul, podemos estar na presença de dímeros co-faciais do tipo H_2 , como foi claramente observado com dímeros de porfirinas de zinco ligados covalentemente (Aratani 66).

Os espectros de emissão das soluções saturadas indiciam a presença de interações porfirina-porfirina que podem ser observadas na emissão através de duas novas bandas a 630 e 695 nm correspondentes à excitação nos 422 nm. A análise dos espectros desta porfirina em soluções diluídas permitiu verificar a presença do agregado mas apenas como um pequeno joelho. Também podemos verificar facilmente a relação entre a presença do agregado e do monómero com o desaparecimento de uma das espécies a ser acompanhado pelo aumento da presença da outra enquanto que não é visível qualquer indício de desmetalização. Como a posição da fluorescência do agregado é similar à observada com dímeros de fraca interação da meso-tetra-fenil-porfina de zinco (Viseu 117) podemos concluir que estamos também na presença de um dímero, de fraca interação, fluorescente da AIOHTPP.

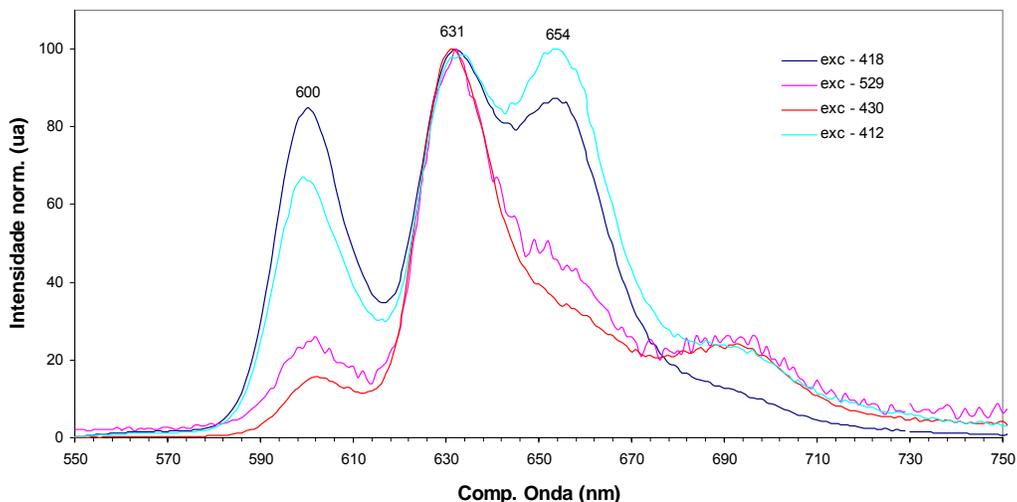


Figura 4.4.2 – Espectros de emissão de solução concentrada de AIOHTPP em etanol.

Os valores dos tempos de vida dos decaimentos da fluorescência, apresentados na tabela seguinte, para a AIOHTPP revelaram que mesmo a baixas concentrações eram necessárias duas exponenciais para que um bom ajuste fosse obtido, o que indica a presença de agregados em equilíbrio com a espécie monomérica da porfirina. Analisando os valores obtidos, podemos atribuir a componente mais longa ao monômero enquanto que a componente mais curta será da responsabilidade de dímeros. Este facto poderá indicar que agregados de maior dimensão terão uma fluorescência negligenciável, se tiverem alguma.

Tabela 4.11 – Tempos de vida da AIOHTPP em etanol e DMF ($\lambda_{exc}=586$ nm).

Solução	τ_1	α_1	τ_2	α_2	χ^2
Etanol	3.8 ± 1.0	0.23	7.4 ± 0.1	0.77	1.05
DMF	3.5 ± 0.3	0.11	6.9 ± 0.1	0.89	1.07

Em DMF esta porfirina revelou um comportamento idêntico. Assim, após a sua dissolução, os espectros de emissão revelavam a presença de três bandas centradas nos 603, 633 e 658 nm, conforme pode ser observado na figura seguinte:

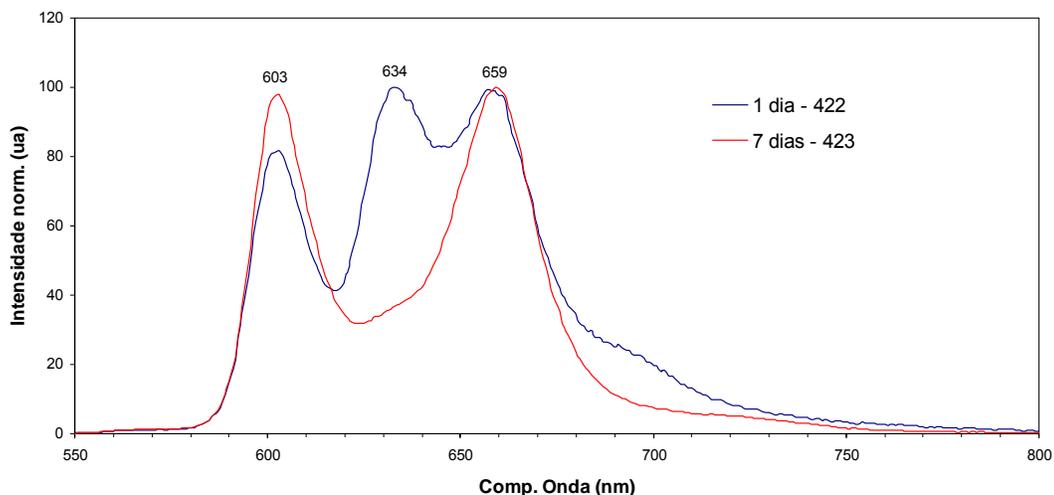


Figura 4.4.3 – Espectros de emissão da AIOHTPP em DMF.

Os espectros de excitação da solução na fase inicial revelaram a presença de duas espécies em solução. Embora os desvios na banda de Soret sejam de apenas 1 nm, alterações mais profundas são observadas nas bandas Q.

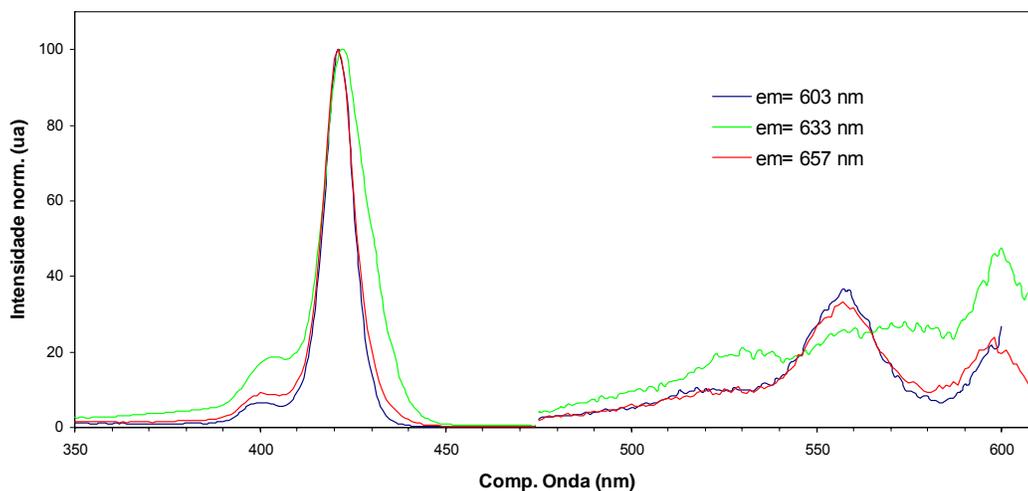


Figura 4.4.4 – Espectros de excitação da AIOHTPP em DMF.

Estes agregados também foram estudados em solução de glicerol. Neste caso os estudos consistiram na preparação de uma solução de AIOHTPP em glicerol sendo de seguida medida a sua absorção e emissão em função da temperatura.

A figura seguinte mostra os espectros de absorção obtidos nestas condições.

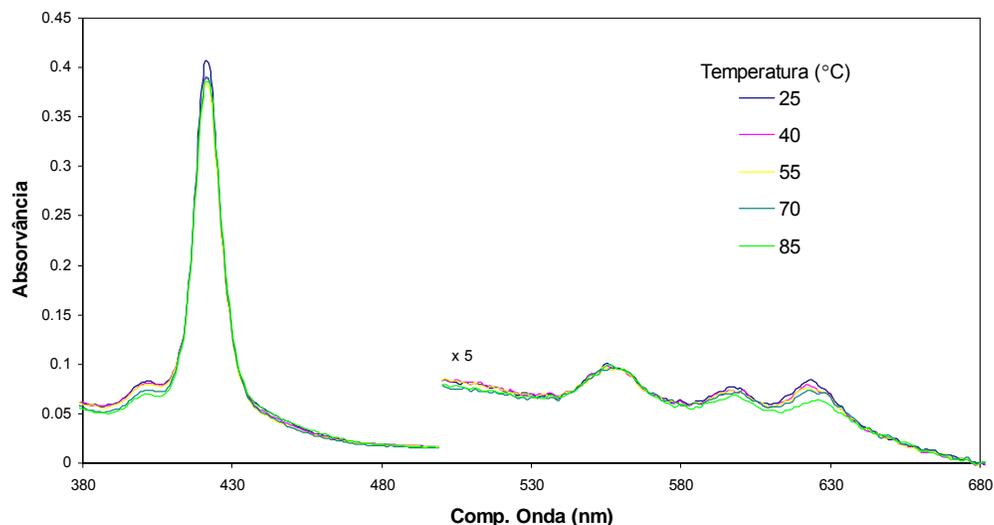


Figura 4.4.5 – Espectros de absorção da AIOHTPP em glicerol a diferentes temperaturas.

Neste espectro podemos verificar que a variação da absorção com a temperatura é praticamente nula. De facto, após correcção na linha de base, na banda de Soret a absorção apresenta uma variação inferior a 5% entre as duas medidas mais afastadas. Porém observam-se alterações quer na banda próxima dos 400 nm quer na banda Q nos 620-630 nm, alterações estas compatíveis com o que foi anteriormente observado para o agregado. A análise da sua evolução com a temperatura revela um comportamento de acordo com o esperado, ou seja, uma diminuição da sua contribuição com o aumento da temperatura.

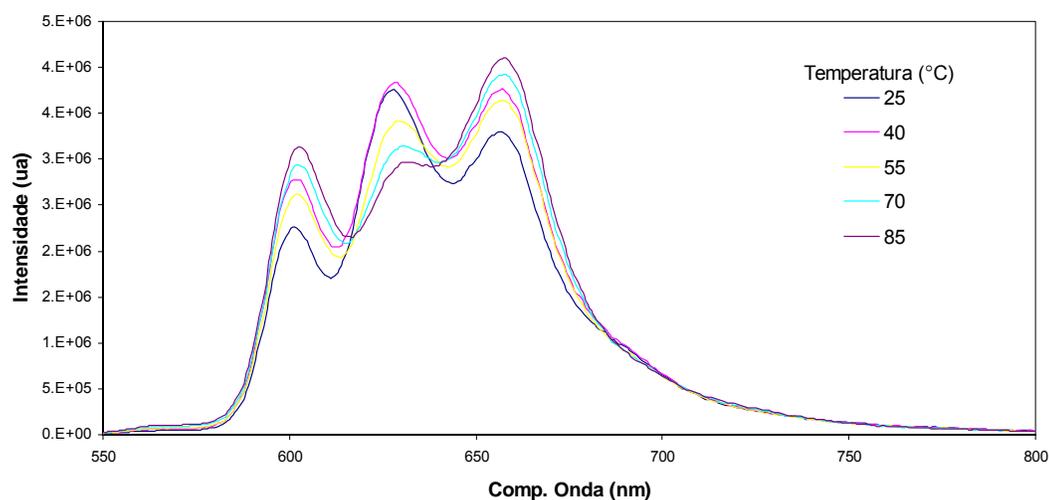


Figura 4.4.6 – Espectros de emissão da AIOHTPP em glicerol a diferentes temperaturas.

No caso dos espectros de fluorescência é nítida a presença tanto da espécie monomérica como da espécie agregada sendo também nítida a variação das quantidades

de cada uma delas à medida que a temperatura vai aumentando, sendo a sua relação evidenciada pela presença de pontos isobésticos. Deste modo, vamos considerar que nos encontramos na presença de um processo simples de equilíbrio entre a espécie monomérica e um seu agregado, dimero, com uma constante de equilíbrio k_{dim} , podendo o processo ser representado por:



$$k_{dim} = \frac{[D]}{[M][M]} = \frac{[D]}{[M]^2} \quad \text{eq. 4.6}$$

O ajuste dos vários espectros a quatro gaussianas permitiu extrair as componentes correspondentes às duas espécies. Na figura seguinte é apresentado o ajuste obtido para a temperatura de 25°C.

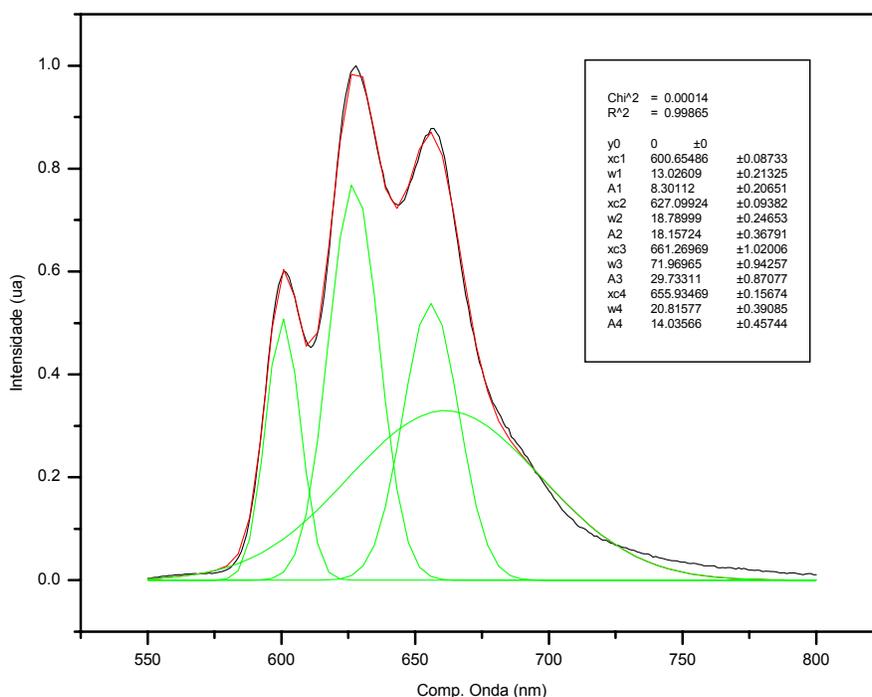


Figura 4.4.7 – Ajuste do espectro de emissão a 25°C a quatro gaussianas da emissão da AIOHTPP em glicerol.

Na tabela que se segue são apresentados os valores obtidos para as restantes temperaturas. Nela podemos observar que as bandas com os comprimentos de onda de 600-602, 656-657 e 659-661 nm aumentam o seu peso na fluorescência total, A_i , à medida que aumenta a temperatura sendo atribuídas à espécie monomérica, enquanto que a banda centrada nos 627 nm vê a sua importância ser reduzida com o aumento da temperatura, estando esta ligada à espécie agregada.

Com os parâmetros obtidos foi possível calcular a intensidade total emitida por cada espécie para cada temperatura e, considerando que a absorção não sofreu alterações e que a intensidade emitida por cada espécie é proporcional à sua concentração, podemos usá-las na equação de Van't Hoff (Bueno 163) para extrair o valor da entalpia, ΔH , do processo de dimerização da AIOHTPP em glicerol.

Tabela 4.12 – Parâmetros de ajuste a quatro exponenciais da solução de AIOHTPP em glicerol para várias temperaturas.

T (°C)	R ²	xc ₁	w ₁	A ₁	xc ₂	w ₂	A ₂	xc ₃	w ₃	A ₃	xc ₄	w ₄	A ₄
25	0.999	600.7	13.0	8.3	627.1	18.80	18.2	655.9	20.8	14.04	661.3	72.0	29.7
	±	0.1	0.2	0.21	0.1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.02	0.9	0.9
40	0.999	601.1	13.6	10.6	627.4	19.24	18.2	656.5	21.1	16.67	660.1	72.8	30.7
	±	0.1	0.2	0.21	0.1	0.3	0.4	0.1	0.3	0.4	0.90	0.9	0.8
55	0.9999	601.5	14.0	11.4	628.2	19.97	18.4	657.0	21.4	18.87	660.2	74.8	32.4
	±	0.1	0.2	0.22	0.1	0.3	0.4	0.1	0.3	0.5	0.82	0.8	0.8
70	0.9999	601.9	14.4	14.1	628.4	21.55	18.8	657.6	21.8	23.20	659.7	77.7	35.8
	±	0.1	0.2	0.25	0.2	0.4	0.4	0.2	0.3	0.5	0.73	0.8	0.8
85	0.9999	602.1	14.7	16.3	628.3	22.25	18.7	657.8	22.3	27.20	659.6	80.3	37.6
	±	0.1	0.2	0.29	0.2	0.6	0.5	0.2	0.3	0.6	0.72	0.8	0.8

A equação de Van't Hoff relaciona as variações da constante de equilíbrio, k_e , de um sistema com a temperatura, T , e com a entalpia padrão do processo, ΔH^0 :

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{eq. 4.7}$$

Integrando esta equação, obtém-se:

$$\ln k = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{eq. 4.8}$$

Deste modo, do gráfico do logaritmo das constantes de equilíbrio em função do inverso da temperatura podemos extrair o declive da recta de ajuste e a ordenada na origem, e calcular o valor da entalpia padrão bem como da entropia padrão do processo. O valor extraído para a entalpia da formação do dímero foi $\Delta H = -1.26 \text{ kJ/mol} = -3.01 \text{ kcal/mol}$, revelando que o processo é exotérmico, ou seja, a formação de dímeros é energeticamente favorável, sendo este valor comparável ao observado com porfirinas com baixas agregações (White 164).

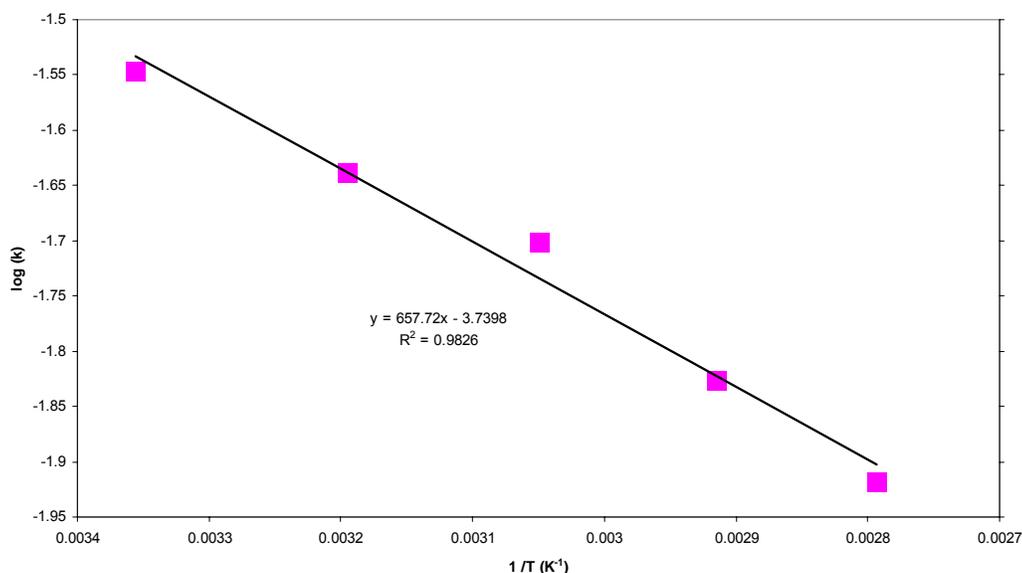


Figura 4.4.8 – Ajuste dos resultados das constantes de dimerização da AIOHTPP em glicerol à equação de Van't Hoff.

Também se verificou que a alteração da equação do processo passando a considerar-se a formação de agregados de maiores dimensões, e.g. trimeros, não se traduziu por uma melhoria do ajuste obtido, o que pode indiciar que a espécie agregada presente na solução corresponde a dímeros da porfirina ou, a existirem, os agregados de maior ordem não são fluorescentes.

Na realidade, os resultados obtidos apontam para a presença de acoplamentos excitónicos entre duas moléculas de AIOHTPP agregadas sobre a forma de um dímero. Nestas situações está prevista (Viseu 160) a possibilidade das alterações do estado fundamental em relação ao monómero serem de pequena dimensão, sendo apenas alterado o estado excitado por interacção das suas orbitais, conforme pode ser descrito pelo diagrama de energias da Figura 1.3.5.

Também foram realizados alguns estudos em solução do segundo componente deste sistema, a ftalocianina de cloro-alumínio. A CIAIPc pertence à classe das ftalocianinas diamagnéticas com um ião metálico central leve apresentando, por isso, uma forte emissão de fluorescência. Esta ftalocianina revelou-se muito pouco solúvel em água e, como tal, não são aqui apresentados quaisquer espectros nesse solvente. Já no caso do etanol e do DMF as solubilidades apresentadas foram mais razoáveis tendo-se obtido os espectros que apresentamos de seguida.

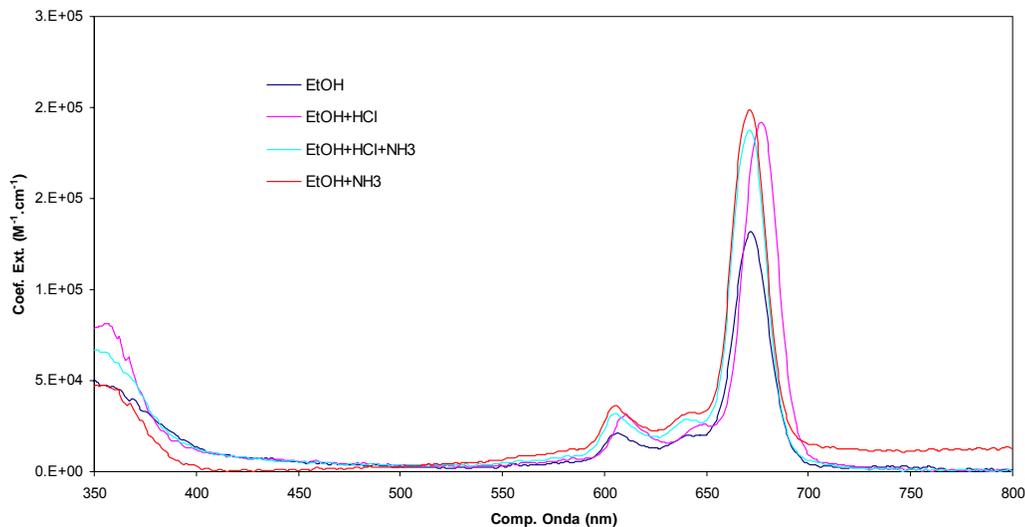


Figura 4.4.9 – Espectros de absorção da CIAIPc em etanol.

Como pode ser observado, esta ftalocianina destaca-se pela baixa dependência do pH o que a torna bastante interessante para incorporação em matrizes de sol-gel que, como sabemos, se caracterizam por um carácter ácido que varia ao longo do processo de secagem. O segundo factor de destaque desta ftalocianina deriva da mesma apresentar uma forte fluorescência, o seu rendimento quântico ronda 0.58 em cloronaftaleno, como pode ser observado na seguinte figura.

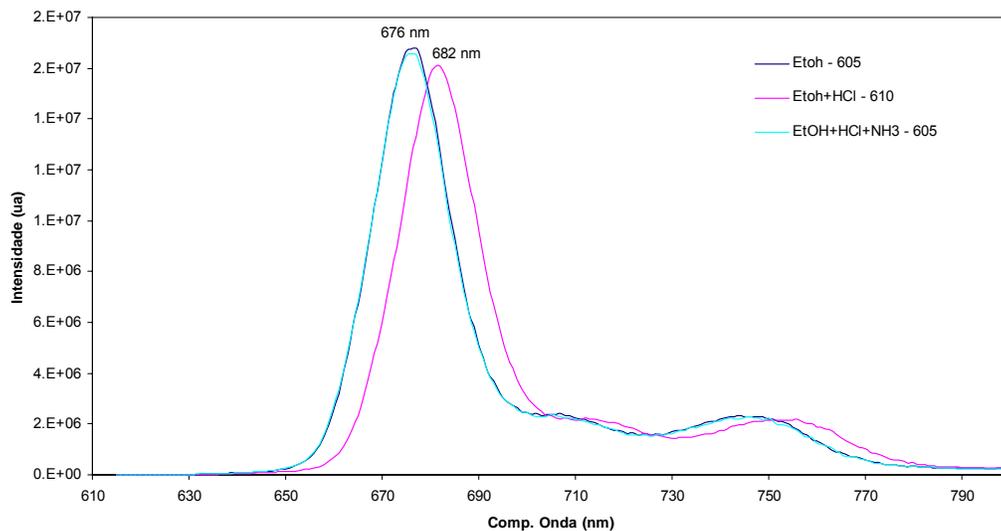


Figura 4.4.10 – Espectros de emissão da CIAIPc em etanol.

Esta fluorescência apresenta em etanol um decaimento mono-exponencial com um tempo de vida de cerca de 8 ns.

No caso do DMF, os espectros de absorção e de emissão observados são apresentados nas figuras seguintes.

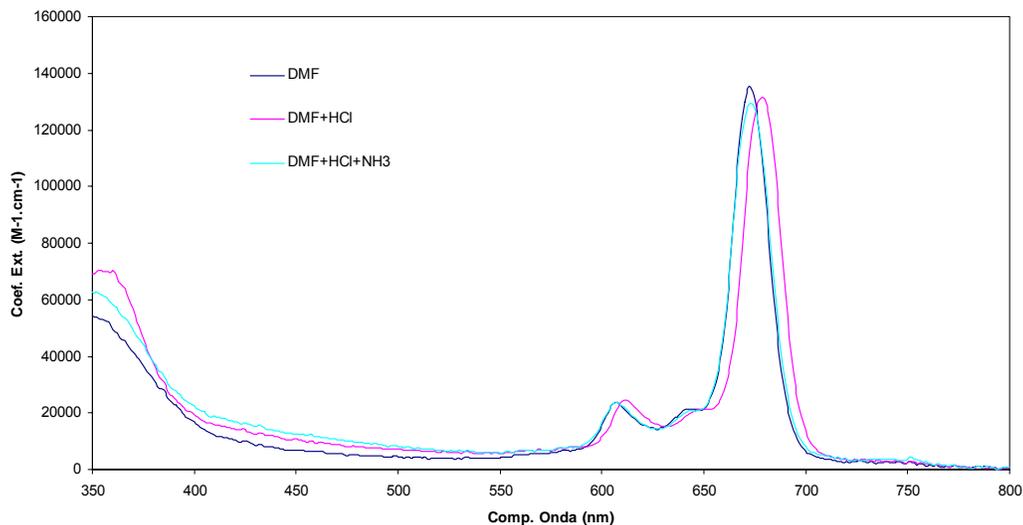


Figura 4.4.11 – Espectros de absorção da CIAIPc em DMF.

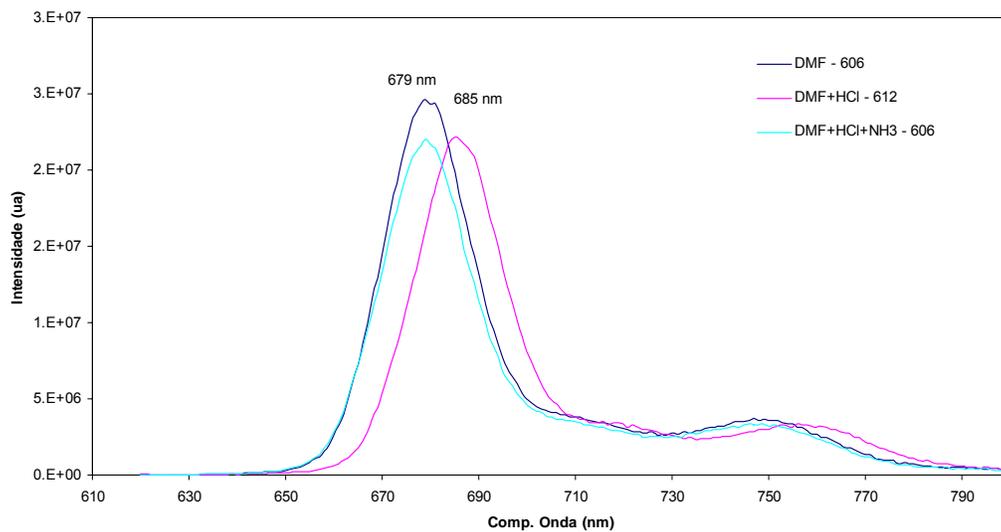


Figura 4.4.12 – Espectros de emissão da CIAIPc em DMF.

Em termos de tempos de vida dos estados excitados desta ftalocianina, estes são dependentes do solvente utilizado sendo apresentados na tabela seguinte os valores em etanol, DMF e água.

Tabela 4.13 – Tempos de vida da CIAIPc em etanol, DMF e água ($\lambda_{exc} = 610$ nm).

Solução	τ	χ^2
Etanol	8.0 ± 0.03	1.19
Água	6.8	(a)
DMF	9.7	(b)

Embora os espectros de absorção/emissão da CIAIPc aparentemente não apresentem quaisquer sinais de agregação, a análise da absorção para diferentes concentrações em glicerol mostraram desvios à lei de Beer-Lambert com o aumento da concentração.

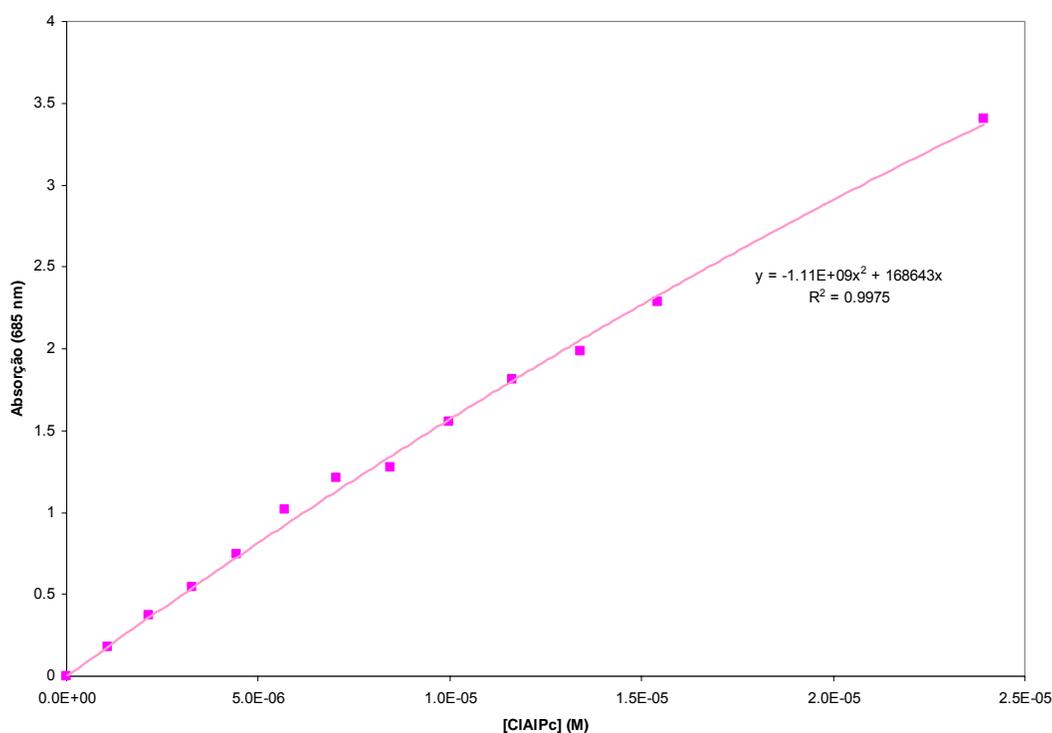
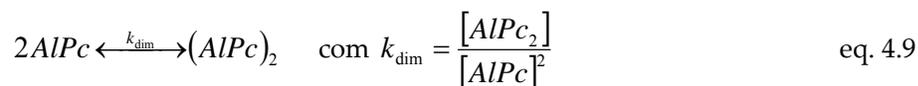


Figura 4.4.13 – Variação da absorção da CIAIPc em glicerol com a concentração.

De facto, no caso das soluções em glicerol observa-se um desvio à lei de Beer-Lambert compatível com a formação de dímeros. Utilizando uma equação simples de formação destes dímeros da forma:



(a) Retirado da referência (Brannon 162)

(b) Retirado da referência (Kossanyi 163).

e considerando que a absorção do monómero para cada concentração é dada por:

$$A = \varepsilon.l.[AlPc]_0 - 2.\varepsilon.l.[AlPc_2] \quad \text{eq. 4.10}$$

onde $[AlPc]_0$ corresponde à concentração total de moléculas de AlPc na solução. Conjugando as duas equações e fazendo a aproximação $[AlPc] \cong [AlPc]_0$ obtemos:

$$A = \varepsilon.l.[AlPc]_0 - 2.\varepsilon.l.k_{dim}[AlPc]_0 \quad \text{eq. 4.11}$$

podendo extrair os valores do coeficiente de extinção molar e da constante de dimerização através do ajuste dos dados experimentais. Deste modo, da análise dos resultados foi obtido um valor de $\varepsilon = 1.69 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Este valor é da mesma ordem do obtido para soluções de baixa concentração em etanol que foi $2.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e são comparáveis aos apresentados pela AlPc sulfonada (Tran-Thi 165). Para a constante de dimerização o valor obtido foi $k_{dim} = 3.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Este, relativamente baixo, valor da constante de dimerização não é surpreendente atendendo à ausência de cargas nas moléculas envolvidas que favoreçam a agregação e está de acordo com os dados experimentais anteriormente referidos de não observação aparente nos espectros da presença de qualquer tipo de agregado para as concentrações utilizadas. Contudo revelam que mesmo a baixas concentrações existe alguma associação entre as moléculas. Como não são observadas quaisquer alterações nos espectros de emissão e os decaimentos de fluorescência são mono-exponenciais podemos concluir que os seus dímeros não são fluorescentes, contrariamente ao observado com a AIOHTPP.

Para a análise da possível interação entre a AIOHTPP e a CIAIPc, foram preparadas soluções em etanol com uma concentração constante de porfirina e concentrações crescentes de ftalocianina, bem como soluções com concentração constante da ftalocianina e concentrações crescentes de porfirina.

As soluções preparadas possuíam uma concentração fixa de $3 \times 10^{-6} \text{ M}$ do dador e cobriram concentrações do aceitador entre os 10^{-6} e $2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$. Simultaneamente foram preparadas soluções com as mesmas concentrações de ftalocianina mas sem a presença da porfirina. Enquanto que por um lado o elevado coeficiente de extinção molar da CIAIPc impediu a sua utilização a concentrações mais elevadas, por outro lado a observação de efeitos sobre a fluorescência da porfirina a tão baixas concentrações indicou desde o início a presença de processos estáticos de interação entre as espécies. A figura seguinte mostra as absorções obtidas para o primeiro caso, ou seja, concentração de AIOHTPP fixa e concentração crescente de CIAIPc.

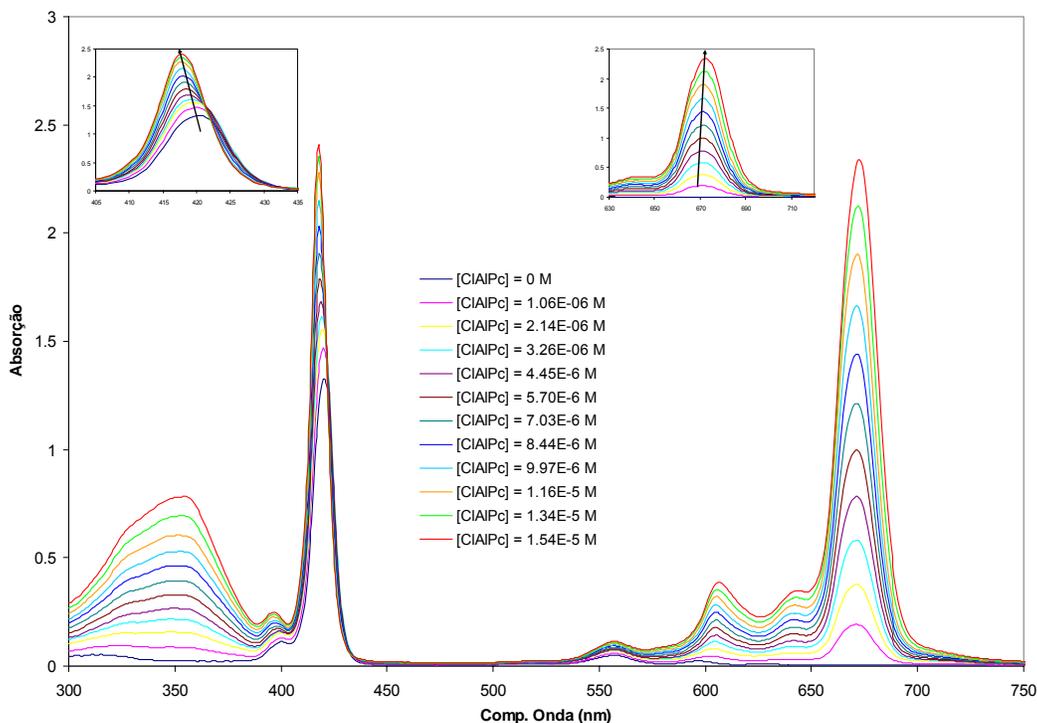


Figura 4.4.14 – Evolução da absorção da AlOHTPP em etanol com concentrações crescente de CIAIPc.

Podemos observar nestes espectros um desvio da banda de Soret. Se estudarmos a diferença entre estes espectros e os espectros apenas com porfirina e apenas com ftalocianina para as mesmas concentrações as alterações espectrais tornam-se mais claras em termos de posicionamentos das diferentes espécies. O sentido dos desvios observados é coincidente para as duas espécies, ambos se desviam para o azul, o que, se estendêssemos o modelo de acoplamento excitónico dos homo-dímeros aos hetero-dímeros, indicaria estarmos na presença de dímeros do tipo H. Na figura seguinte são mostradas essas diferenças.

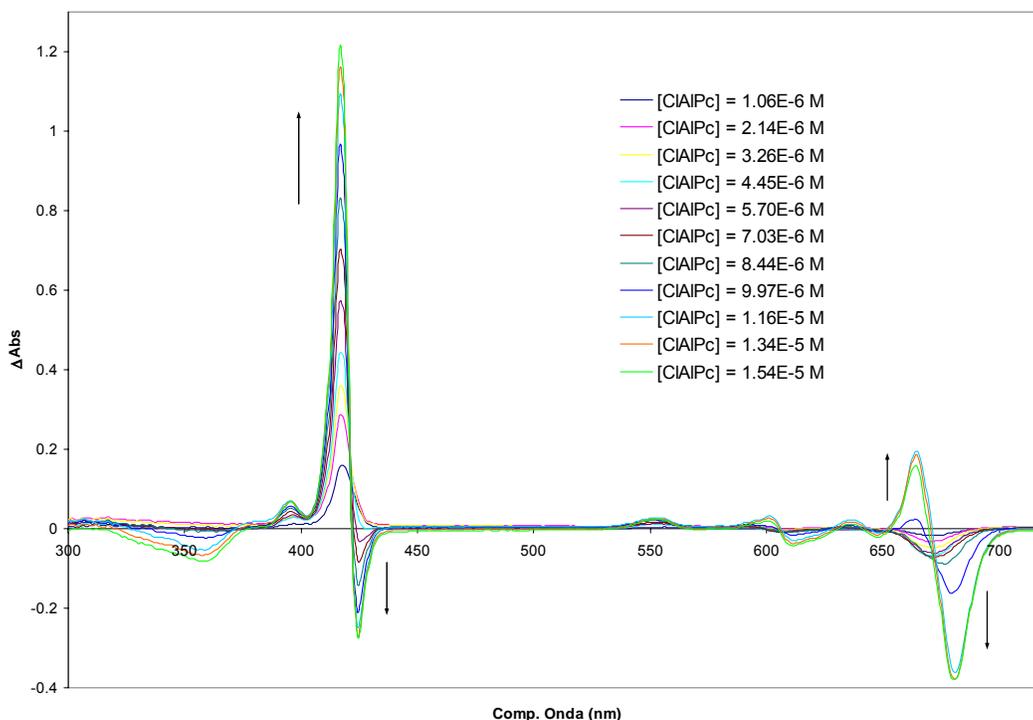


Figura 4.4.15 – Espectros das diferenças entre a absorção das soluções em etanol com ambas as espécies e das soluções com as espécies separadas.

Assim, um ajuste gaussiano da banda de absorção da AIOHTPP situada nos 420 nm aponta para a presença de duas espécies diferentes cuja absorção, e correspondente concentração, varia com a adição da ftalocianina. A banda situada nos 420 nm, que deverá corresponder à forma monomérica da porfirina, sofre uma redução com o aumento da concentração da ftalocianina enquanto que a banda situada nos 417 nm, que tudo aponta corresponde aos agregados mistos, sofre um aumento. Simultaneamente na região das bandas Q da ftalocianina observa-se uma diminuição na zona dos 681 nm acompanhada de um aumento na zona dos 664 nm. Estas variações podem ser interpretadas como uma diminuição das espécies monoméricas e um aumento da presença de dímeros mistos

Nestes espectros também é se torna claro que alguma da porfirina da solução deverá encontrar-se sobre a forma de dímeros. De facto observa-se para as concentrações mais baixas de ftalocianina um aumento da absorção na banda de Soret correspondente ao monómero que só pode ser explicada pelo deslocamento do equilíbrio com o seu homo-dímero e que se traduz por um aumento inicial da forma livre.

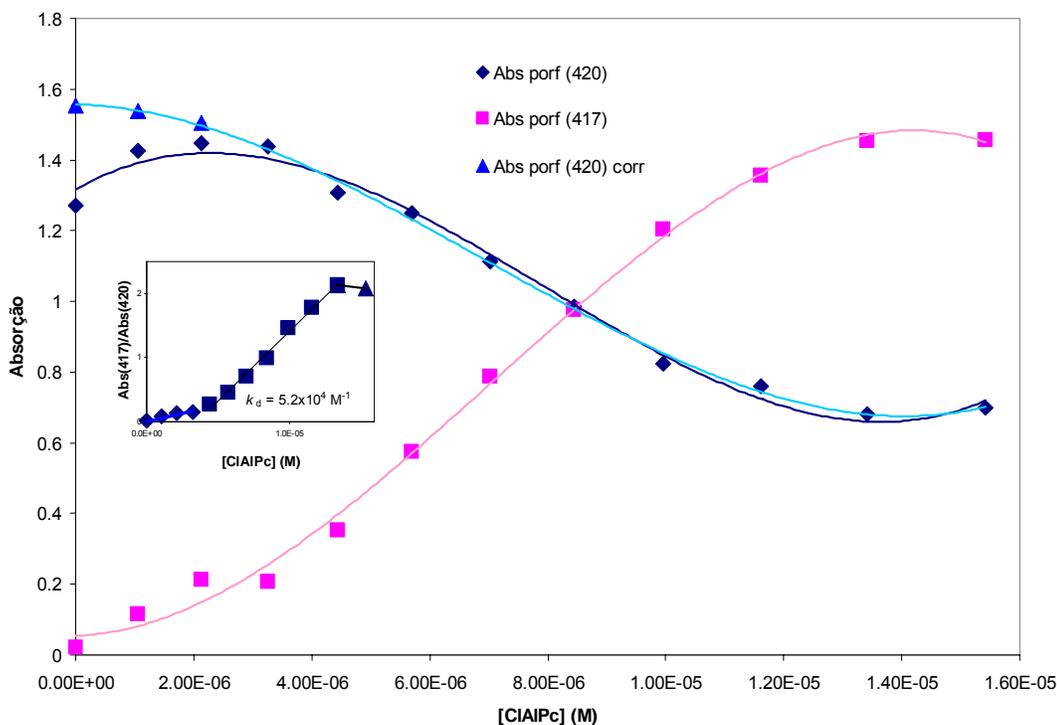


Figura 4.4.16 – Evolução das intensidades relativas das bandas de absorção nos 421 nos 417 nm em etanol.

Se compararmos os valores da absorção de destas duas bandas com os valores da concentração da CIAIPc obtemos o gráfico da Figura 4.4.16. Da análise destas curvas de titulação obtemos um intervalo para a concentração de ftalocianina no ponto de equilíbrio entre $(2.7\text{-}3.4) \times 10^{-6} \text{ M}$ o que, comparado com a concentração utilizada para a porfirina de $3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, parece indicar que estamos na presença de hetero-dimeros formados entre uma molécula de porfirina e uma da ftalocianina e não na presença de qualquer agregado de ordem superior. Por outro lado, a primeira zona linear do gráfico da razão entre as absorções das duas espécies em função da concentração da ftalocianina permite-nos extrair o valor da constante de dimerização, k_d , que neste caso é de cerca de $5.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, o qual corresponde a um valor cerca de cem vezes inferior ao registado para dimeros com forte interação electrostática (Tran-Thi 165, Fournier 166), o que pode ser considerado razoável atendendo ao facto de tal não ser esperado para este par específico dado o carácter não iónico das duas espécies, mas é da mesma ordem de grandeza de outras combinações de porfirinas e ftalocianinas não metálicas (Agirtas 167).

Também nos espectros de absorção da ftalocianina são observadas algumas alterações significativas além de um desvio negativo à lei de Beer-Lambert à medida que evoluímos para maiores concentrações que, aliás, está de acordo com o que foi anteriormente referido sobre a formação de homo-dimeros por parte da ftalocianina.

Assim podemos relevar uma diminuição do coeficiente de extinção molar da ftalocianina quando na presença da porfirina passando de $\epsilon = 2.00 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ na ausência da porfirina para $\epsilon = 1.89 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ que, mais uma vez, indicia a presença de interacção entre as duas espécies.

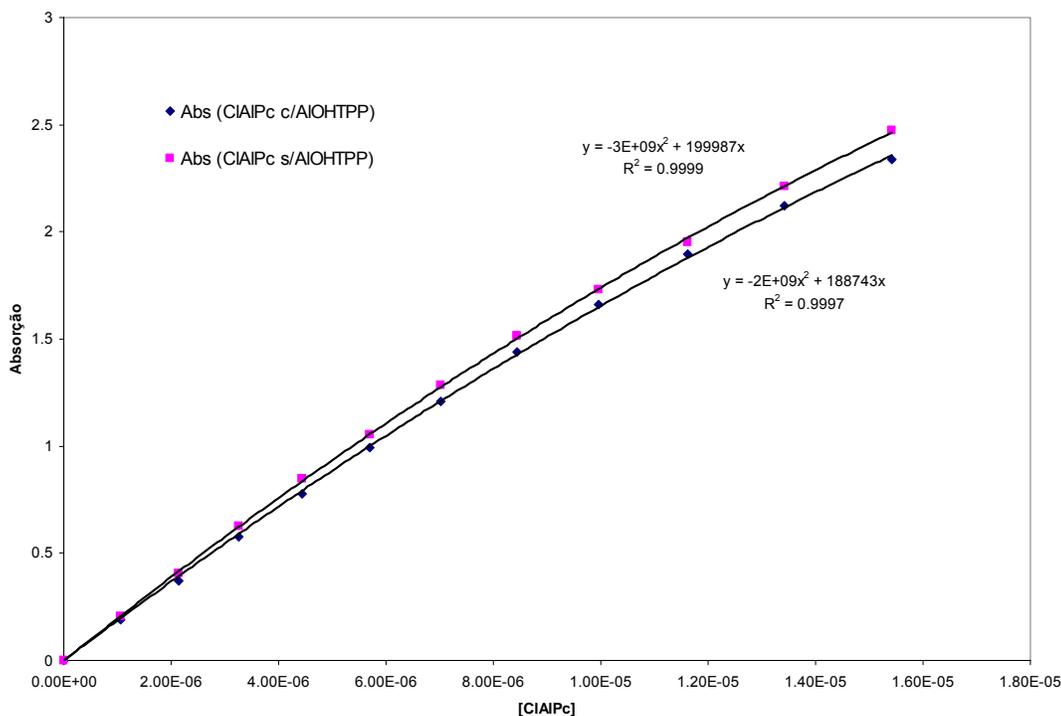


Figura 4.4.17 – Gráfico da absorção máxima em função da concentração de CIAIPc em etanol, com e sem AIOHTPP, evidenciando desvios à lei de Beer-Lambert.

Na figura seguinte são apresentados os espectros de absorção para as soluções com concentração constante de ftalocianina e concentrações crescentes da porfirina. A diminuição da absorção da ftalocianina mais uma vez aponta para uma possível interacção entre as duas espécies. Ao mesmo tempo surge uma nova banda de absorção por volta dos 718 nm. Esta banda é atribuída aos hetero-dimeros por outros autores que estudaram sistemas semelhantes (Tran-Thi 165, Fournier 166).

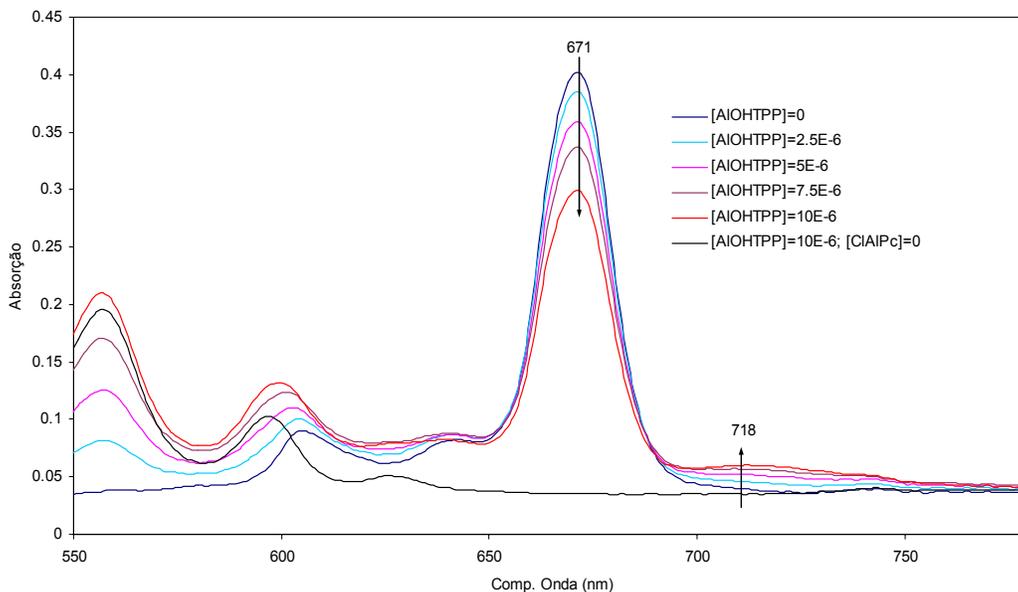


Figura 4.4.18 - Evolução da absorção de CIAIPc em etanol com concentrações crescente de AIOHTPP.

Ao analisar o comportamento da fluorescência com a adição da ftalocianina podemos verificar uma diminuição da emissão da porfirina indicativa da presença de processos de supressão acompanhada de um aumento da emissão da ftalocianina. Novamente, os valores das intensidades de emissão para cada amostra estão corrigidos atendendo a efeitos de filtro interno devidos à absorção das espécies em solução.

Começando a análise da emissão pela correspondente à ftalocianina e comparando as amostras com e sem porfirina, observamos um aumento da sua emissão que só pode ser devido à transferência por parte do dador. Na Figura 4.4.20 seguinte encontra-se representada a emissão da ftalocianina em função da sua concentração nas soluções sem porfirina e nas soluções com porfirina, de onde foi subtraída a emissão correspondente a esta espécie dado que existe alguma emissão no comprimento de onda seleccionado.

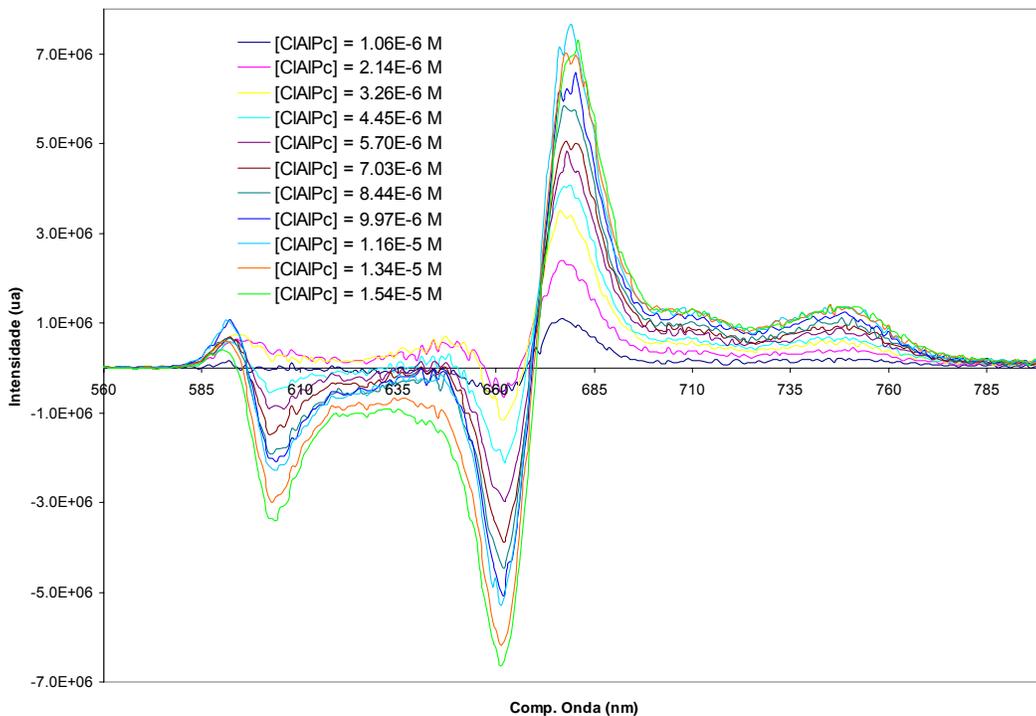


Figura 4.4.19 – Espectros das diferenças entre a emissão das soluções em etanol com ambas as espécies e das soluções com as espécies separadas.

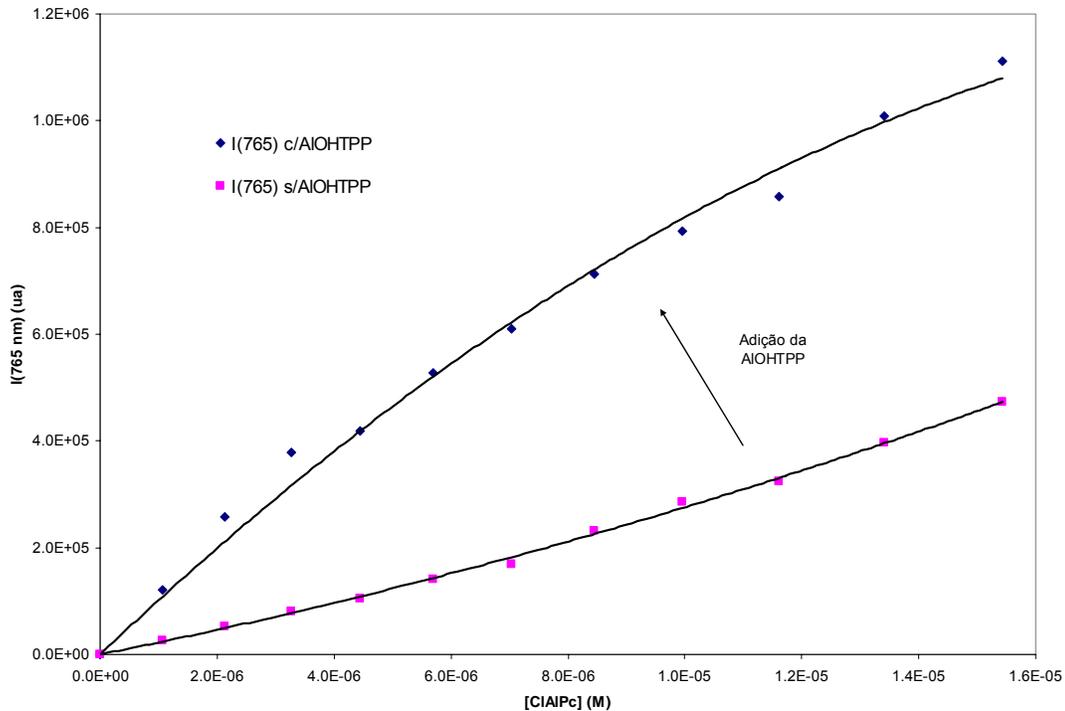


Figura 4.4.20 – Análise comparativa da emissão da ftalocianina em etanol com e sem porfirina.

No caso da variação da emissão da porfirina, observa-se uma diminuição da sua intensidade acompanhada de um pequeno, mas significativo, desvio para o azul. O ajuste desta variação ao modelo de supressão dinâmica de Stern-Volmer devolveu valores irrealistas da constante bimolecular de supressão.

Seguiu-se a tentativa de ajuste a modelos de transferência não radiativa de energia através do mecanismo de Förster. Segundo os nossos cálculos, este modelo, que, como já foi antes referido, depende da sobreposição dos espectros de emissão do dador e o espectro de absorção do dador além dos respectivos rendimento quântico e coeficiente de absorção molar, prevê uma distância de Förster da ordem dos 42.3 Å em etanol (anexo 2). Porém, a análise da evolução da intensidade da emissão da porfirina em relação à concentração da ftalocianina revelam uma eficiência muito superior à esperada teoricamente. Os valores extraídos por ajuste a este modelo indicam um valor para a concentração crítica do aceitador, $[CIAIPc]_0$, da ordem de 1.2×10^{-4} M, o que corresponde a uma distância de Förster cerca de $R_0 = 160$ Å, um valor claramente exagerado. Da comparação destes dois valores, teórico e experimental, de R_0 só podemos concluir que algum processo estará a ocorrer na solução que aumenta a eficácia da transferência de tal ordem que, segundo este modelo, uma molécula dadora seria capaz de transferir a sua energia por interacção dipolo-dipolo a distâncias superiores a 150 Å. devendo este processo de interacção intermolecular predominante corresponder à formação complexos no estado fundamental do tipo dímeros (ou agregados) mistos.

A nosso ver, qualquer mecanismo de supressão presente terá de passar por uma interacção entre as duas espécies envolvidas, aproximando-as, o que resulta numa distribuição não aleatória dos aceitadores em relação aos dadores na solução. O processo provoca a supressão da fluorescência basicamente por diminuição do número de fluoróforos livres, devendo ocorrer por interacção das espécies no estado fundamental. Este comportamento é compatível com um processo de formação de complexos do tipo dímeros (ou agregados) mistos, no estado fundamental, em que a interacção do aceitador com as moléculas do dador faz com que a presença na sua vizinhança seja condicionada pela constante de equilíbrio, k_d , do processo.

Como foi referido anteriormente, para distâncias inferiores a 10 Å o processo de troca de energia que se sobrepõe é o correspondente a mecanismos de troca de electrões, ou mecanismo de Dexter, e como as distâncias características entre os centros de moléculas constituintes de dímeros é de cerca de 3-10 Å, foi tentado o ajuste a este modelo tendo sido obtida uma concentração crítica para o aceitador de $[CIAIPc]_0 = 4 \times 10^{-5}$ M. Este é um valor novamente irrealista principalmente se atendermos ao facto de que para uma concentração desta ordem de grandeza as moléculas se encontrarem distribuídas na solução a uma distância média de cerca de 200 Å e um fluoróforo num solvente não

viscoso apenas pode percorrer por difusão durante o seu tempo de vida de 8 ns uma distância da ordem dos 40 Å. Quer o mecanismo de Förster quer o de Dexter consideram que as moléculas de dador e de aceitador se encontram aleatoriamente distribuídas na solução não interagindo mais do que durante o processo de transferência. Deste modo, a concentração crítica que surge nas expressões de ambos os mecanismos traduz uma concentração total no sistema não fornecendo qualquer informação referente a heterogeneidades motivadas por processos de agregação, o que explica o falhanço das suas previsões dos valores de R_0 .

A comparação da variação da absorção com a variação da emissão permite verificar que os dímeros mistos deverão ser fluorescentes, embora com um baixo rendimento quântico. Deste modo, é possível ajustar o rendimento quântico de cada espécie de forma a, multiplicando pela absorção extraída para cada concentração e somando as duas componentes, obtermos a intensidade total observada. Do ajuste resultou um valor do rendimento quântico de fluorescência da porfirina na presença da ftalocianina de $\phi_f^{P(Pc)} = 0.022$, enquanto que na sua ausência foi considerado o valor calculado em etanol de $\phi_f^P = 0.053$. Esta diminuição do rendimento quântico da porfirina com a adição da ftalocianina indicia a presença de processos competitivos de desactivação dos estados excitados da porfirina nos dímeros. Estes processos resultam fundamentalmente da transferência de energia para a ftalocianina cuja taxa pode ser calculada a partir dos rendimentos quânticos e do tempo de vida da AIOHTPP monomérica.

$$k_{ET} = (\tau_s^P)^{-1} \left(\frac{\phi_f^P}{\phi_f^{P(Pc)}} - 1 \right) \quad \text{eq. 4.12}$$

$$\phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + (\tau_s^P)^{-1}} \quad \text{eq. 4.13}$$

Nestas equações k_{ET} corresponde à taxa de transferência de energia entre a porfirina, P , com um tempo de vida do estado singleto τ_s^P e um rendimento quântico ϕ_f^P , e a ftalocianina, Pc . A porfirina na presença da ftalocianina apresenta um rendimento quântico $\phi_f^{P(Pc)}$. Obtiveram-se, desta forma, os valores de $k_{ET} = 1.71 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ e $\phi_{ET} = 0.59$. É importante salientar que se utilizarmos a expressão (Turro 41):

$$\log(k_{ET}) = 13 - \frac{2R}{2.3} \quad \text{eq. 4.14}$$

para uma estimativa meramente qualitativa da distância entre os raios de van der Waals, obtemos um valor de 5.5 Å, novamente compatível com as distâncias intermoleculares típicas dos dímeros.

Também podemos estimar o tempo de vida da porfirina no dímero, $\tau_s^{P(D)}$, a partir de:

$$\tau_s^{P(D)} = \left(\left(\tau_s^P \right)^{-1} + k_{ET} \right)^{-1} \quad \text{eq. 4.15}$$

tendo resultado num valor de 3.4 ns. A obtenção e análise dos tempos de vida das espécies envolvidas, ao longo do processo de adição do aceitador, resultam como fundamentais para uma melhor aferição dos mecanismos presentes. Na tabela seguinte são apresentados os tempos de vida obtidos para a AIOHTPP nas soluções com diferentes concentrações da CIAIPc.

Tabela 4.14 – Cinéticas de decaimento da fluorescência em soluções de [AIOHTPP]= 3×10^{-6} M em etanol ($\lambda_{exc}=400$ nm; $\lambda_{em}=600 \pm 8$ nm).

[CIAIPc] (μM)	$\tau_1 \pm \Delta\tau_1$ (ns)	α_1	$\tau_2 \pm \Delta\tau_2$ (ns)	α_2	$\tau_3 \pm \Delta\tau_3$ (ns)	α_3	χ^2
0.00	7.8 \pm 0.1	0.51	5.6 \pm 3.8	0.49			1.17
1.06	8.6 \pm 0.05	0.70	5.1 \pm 0.6	0.22	0.6 \pm 0.4	0.08	1.07
2.14	8.4 \pm 2.3	0.78	4.1 \pm 0.05	0.17	0.5 \pm 0.4	0.05	1.13
3.26	8.3 \pm 0.1	0.78	4.2 \pm 0.2	0.14	0.9 \pm 0.4	0.08	1.10
4.45	8.5 \pm 0.1	0.68	5.0 \pm 0.9	0.20	0.9 \pm 0.2	0.12	1.06
5.70	8.5 \pm 0.1	0.68	4.8 \pm 0.8	0.18	0.7 \pm 0.2	0.14	1.08
7.03	8.5 \pm 0.1	0.67	4.6 \pm 0.8	0.16	0.7 \pm 0.2	0.16	1.17
8.44	8.5 \pm 0.1	0.65	4.9 \pm 0.9	0.16	0.8 \pm 0.1	0.19	1.11
9.97	8.4 \pm 0.05	0.69	4.2 \pm 0.9	0.13	0.8 \pm 0.2	0.18	1.11
11.60	8.5 \pm 0.1	0.59	5.1 \pm 0.9	0.17	0.8 \pm 0.1	0.24	1.11
13.40	8.6 \pm 0.1	0.56	4.7 \pm 0.9	0.15	0.8 \pm 0.1	0.28	1.13
15.40	8.5 \pm 0.05	0.55	4.2 \pm 0.6	0.07	0.8 \pm 0.1	0.29	1.08

A análise gráfica destes resultados, figura seguinte, permite verificar que ambas as componentes presentes na amostra inicial sem ftalocianina parecem não sofrer alteração no seu valor com a adição da ftalocianina e conseqüente aumento da sua concentração na solução. Em termos dos valores dos seus parâmetros pré-exponenciais verificamos que a componente mais longa (valor médio 8.4 ns) regista um aumento inicial seguido de uma diminuição progressiva. Esta diminuição é registada desde o início na componente com tempo médio de 4.7 ns. O comportamento inicial apresentado está de acordo a atribuição da componente mais longa ao monómero enquanto que a componente mais curta corresponde aos homo-dímeros sendo a sua dissociação responsável pela variação observada, tal como verificado na análise das absorções. Com um comportamento inverso surge uma nova componente com um tempo de vida médio de 0.8 ns, cujo peso na emissão total aumenta com o aumento da concentração da CIAIPc. Este tempo de vida deverá corresponder à transferência electrónica para a ftalocianina resultante da formação

dos agregados mistos mas revela-se muito inferior ao previsto (3.4 ns) podendo indiciar a presença de agregados de ordem superior ou a existência de percursos de alternativos de desactivação dos seus estados excitados que não se traduzam em transferência electrónica.

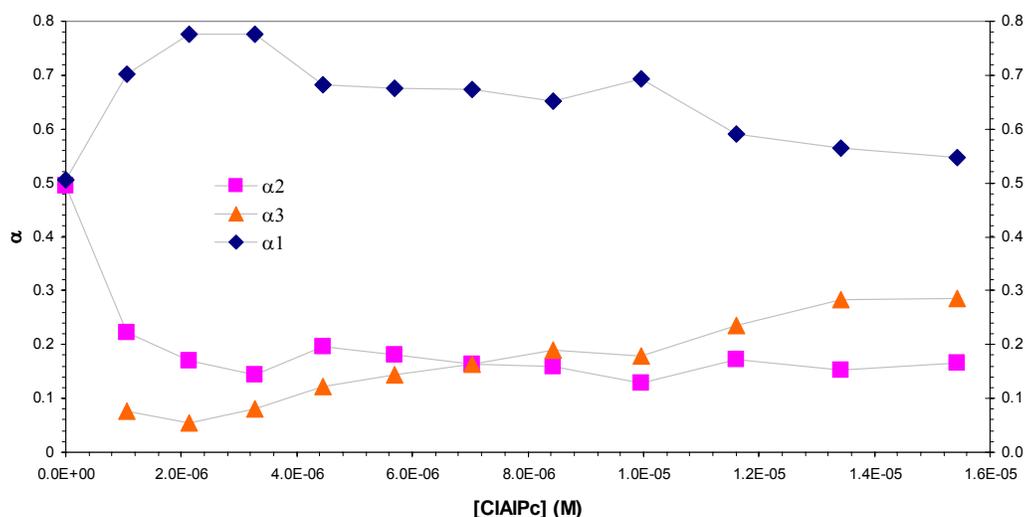


Figura 4.4.21 – Variação dos tempos de vida e pesos relativos das componentes da AIOHTPP em etanol com a adição da CIAIPc.

É de salientar que a aplicação das rotinas de análise dos decaimentos seguindo o mecanismo de Förster resultaram em valores nulos de γ o que claramente indica a presença de mecanismos de transferência diferentes da interacção dipolar a longa distância.

Analisando agora a relação entre a variação da emissão da porfirina nos dímeros e a ftalocianina e considerando os valores determinados para $\phi_f^{P(Pc)}$ e para ϕ_{ET} obtivemos para o rendimento quântico da ftalocianina nos dímeros $\phi_f^{(P)Pc} = 0.57$. Este valor é claramente inferior ao registado para o monómero desta ftalocianina em etanol ($\phi_f^{Pc} = 0.71$) mas não é nulo, como parece verificar-se para os seus homo-dímeros. De qualquer forma, se esta diminuição resultar de uma alteração nos caminhos de desactivação dos estados excitados tal deve-se reflectir nos seus tempos de vida, o que não sucede (Tabela 4.15). A explicação desta divergência entre as duas previsões poderá residir numa sobreavaliação do rendimento do processo de transferência electrónica provocado pela assumpção de que o baixo rendimento quântico de fluorescência da AIOHTPP no dímero deriva apenas da presença de processos de transferência electrónica para o par aceitador excluindo a possibilidade de alteração de outros processos de desactivação não radiativo. A formação de hetero-dímeros pode aumentar os processos não radiativos de decaimento dos estados excitados que tanto pode ocorrer devido a parte da energia poder ser transferida para

estados tripleto, como por relaxação para níveis mais baixos de estados resultantes de transferência de carga (Tran-Thi 168). Outra possibilidade reside na possibilidade da existência de uma nova transferência electrónica da ftalocianina para a porfirina (processos de “back-electron transfer”), processos estes observados em sistemas mistos semelhantes (Tran-Thi 165). A ausência de alterações na absorção dos estados fundamentais, por outro lado, é indicativa de uma elevada eficiência deste processo de transferência.

No caso da emissão respeitante à ftalocianina a tabela seguinte apresenta os resultados obtidos para as suas cinéticas de decaimento.

Tabela 4.15 – Cinéticas de decaimento da fluorescência em soluções de [AlOHTPP]= 3×10^{-6} M em etanol ($\lambda_{exc}=400$ nm; $\lambda_{exc}=720 \pm 8$ nm).

[ClAlPc] (μ M)	$\tau_1 \pm \Delta\tau_1$ (ns)	α_1	$\tau_2 \pm \Delta\tau_2$ (ns)	α_2	χ^2
2.14	4.5 \pm 0.4	0.35	7.86 \pm 0.06	0.65	1.18
3.26	4.4 \pm 0.4	0.25	7.94 \pm 0.04	0.75	1.14
4.45	4.0 \pm 0.2	0.21	8.15 \pm 0.04	0.79	1.10
5.70	4.1 \pm 0.2	0.20	8.43 \pm 0.04	0.80	1.18
7.03	4.3 \pm 0.2	0.18	8.64 \pm 0.04	0.82	1.12
8.44	4.2 \pm 0.1	0.20	8.90 \pm 0.01	0.80	1.17
9.97	4.4 \pm 0.2	0.19	9.08 \pm 0.04	0.81	1.18
11.60	4.5 \pm 0.2	0.18	9.25 \pm 0.04	0.82	1.14
13.40	4.2 \pm 0.5	0.16	9.38 \pm 0.04	0.84	1.23
15.40	3.6 \pm 0.5	0.13	9.45 \pm 0.03	0.87	1.18

Novamente na forma gráfica, podemos comprovar a forma como variam as duas componentes da emissão da ftalocianina, Figura 4.4.22. Neste caso a componente mais longa regista um aparente aumento do seu tempo de vida com o aumento da concentração da ftalocianina. Porém este aumento deve ser analisado cuidadosamente visto que em situações de elevada densidade óptica, fenómenos de filtro interno e de transporte de energia originam este tipo de variações. A componente mais curta apresenta uma certa tendência de diminuição que acompanha o seu peso em relação à outra componente. Se observarmos os espectros de emissão dos dímeros da porfirina, Figura 4.4.2, podemos verificar que estes apresentam uma banda na zona dos 700 nm. Da comparação dos tempos de vida e do comportamento desta componente com a componente de 4.7 ns quando observamos a porfirina apenas (600 nm) resulta a conclusão de que provavelmente se trata da mesma espécie.

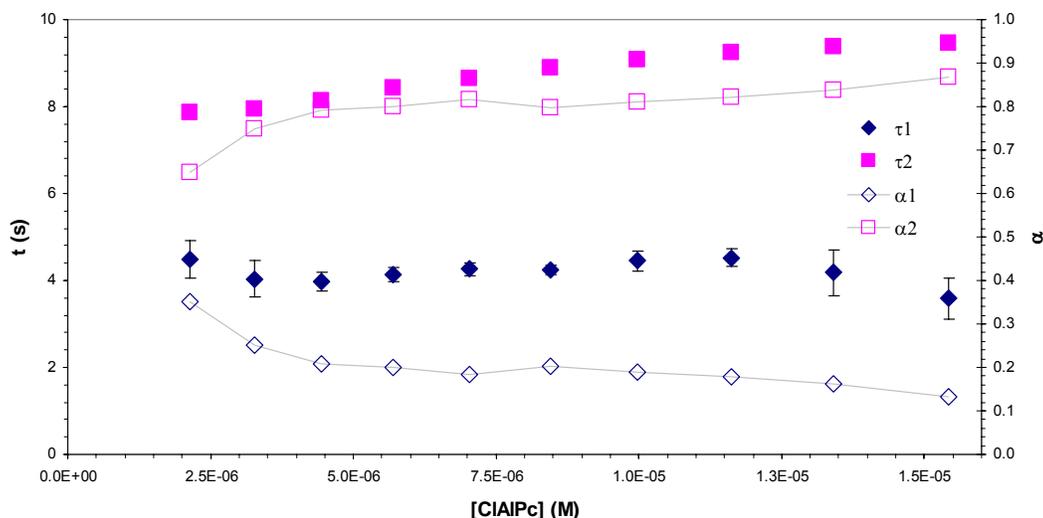


Figura 4.4.22 – Variação dos tempos de vida e pesos relativos das componentes da CIAIPc com o seu aumento de concentração em etanol com AIOHTPP.

Embora a transferência radiativa de energia seja sempre uma possibilidade nas situações de boa sobreposição espectral, como é o caso, e uma explicação possível para a diminuição da emissão detectável do dador e consequente aumento do aceitador, esta só se torna relevante quando a eficiência de emissão do dador é maior do que a eficiência total da fluorescência por transferência (Turro 41). Ou seja, se o produto da eficiência do processo de transferência não radiativa pelo rendimento quântico do aceitador for muito superior ao rendimento quântico do dador, a contribuição dos processos de transferência radiativos é negligenciável. No caso presente, e utilizando os valores calculados anteriormente, a eficiência total da fluorescência por transferência é 0.34 enquanto que o rendimento quântico do dador é 0.05, ou seja, cerca de sete vezes inferior à primeira.

A análise da variação da absorção e da emissão das espécies com a temperatura permitiu não só concluir acerca do carácter da interacção entre as espécies como obter um valor para a entalpia do processo. Esta análise mostrou um desvio da banda de Soret da porfirina que, por decomposição em gaussianas, revelou a variação das duas bandas correspondentes à forma agregada, 417 nm, e à forma monomérica, 420 nm, tendo-se observado para a primeira uma diminuição da sua intensidade com o aumento de temperatura sendo acompanhada por um aumento do monómero.

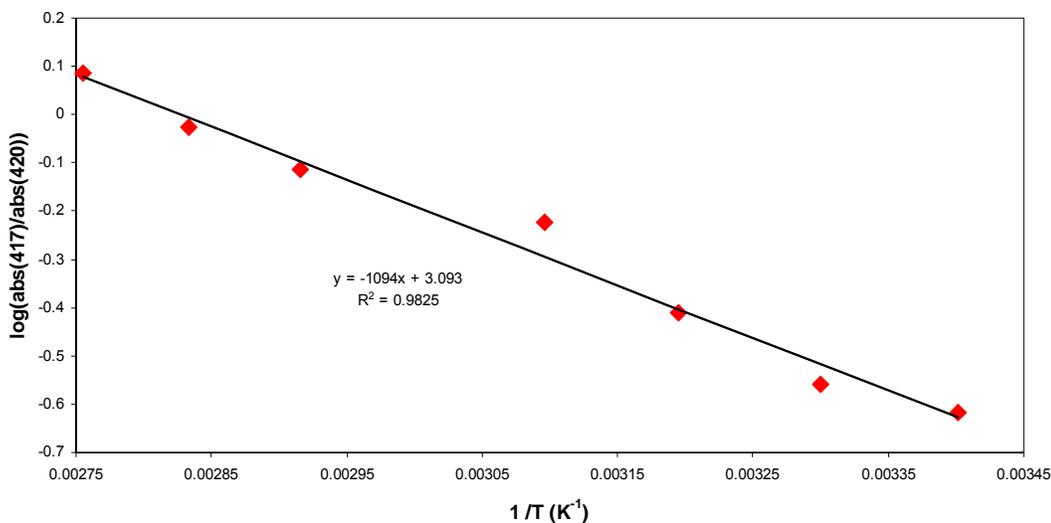


Figura 4.4.23 - Ajuste das razões das absorções do monómero e do hetero-dímero em etanol à equação de Van't Hoff.

No caso da formação destes hetero-dímeros a entalpia obtida foi de $\Delta H = -21071 \text{ J/mol} = -21.1 \text{ kJ/mol}$. Da comparação com o valor obtido para os homo-dímeros da AlOHTPP ($\Delta H = -12.6 \text{ kJ/mol}$) concluímos que os hetero-dímeros são termodinamicamente mais estáveis o que explica a observação experimental da diminuição dos primeiros sempre que os segundos se formam.

A análise da variação dos espectros de emissão mostrou deslocamento para o vermelho das bandas de emissão da porfirina acompanhadas de uma diminuição da sua intensidade. Se, por um lado, o desvio está de acordo com o observado anteriormente, em que o aumento da concentração da ftalocianina originava um deslocamento para o azul, no caso da intensidade a diminuição é contrária ao esperado dado que a desagregação dos hetero-dímeros deveria levar a um aumento da emissão de monómeros. Esta diminuição pode, contudo, ser explicada pela diminuição do rendimento quântico das espécies fluorescentes com o aumento da temperatura. Por outro lado, é de salientar a manutenção dos comprimentos de onda de emissão máxima da ftalocianina que também vê diminuída a sua intensidade.

Não podemos deixar de salientar de qualquer forma, que pensamos que o mecanismo de Dexter de troca de electrões deve ser considerado o mais adequado para explicar o processo de troca que ocorre neste sistema, isto porque segundo simulações efectuadas por nós recorrendo ao software HyperChem, para hetero-dímeros compostos pela AlOHTPP e a ClAlPc foram obtidas conformações com mínimos de energia para sistemas com distâncias entre moléculas da ordem dos 5 \AA o que implica que qualquer processo de transferência de energia deverá ocorrer através deste mecanismo. Deste modo, o processo pode ser descrito por:

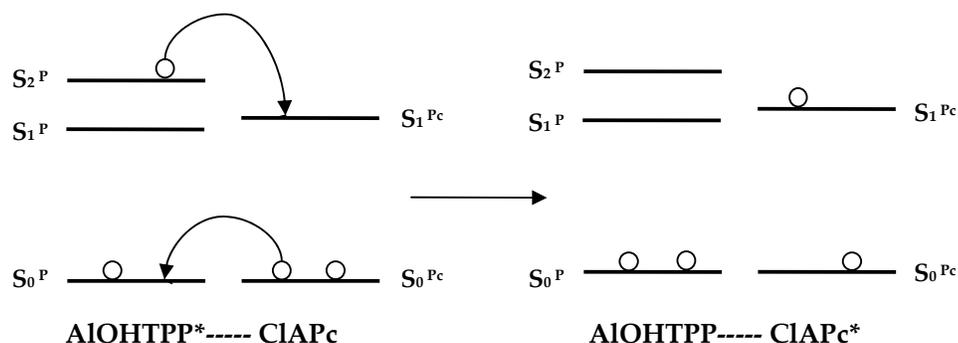


Figura 4.4.24 – Diagrama genérico do mecanismo de troca concertada de electrões nos estados singletos para o sistema AIOHTPP-CIAIPc.

Atendendo às características espectrais da porfirina e da ftalocianina em questão, bem como às dinâmicas dos estados excitados podemos apresentar o seguinte diagrama de energias como uma possibilidade para este sistema:

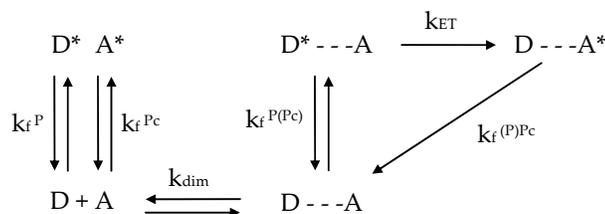
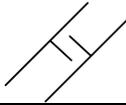
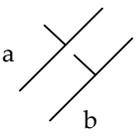


Figura 4.4.25 – Diagrama dos processos de interação entre AIOHTPP e a CIAIPc e dinâmica dos seus estados excitados

Os dados obtidos em estado transiente voltaram a indicar que os tempos de vida permanecem inalterados com a adição da ftalocianina. Este facto vai ao encontro do carácter de agregação deste processo que se pode resumir à presença de moléculas livres de porfirina que emitem normalmente a sua fluorescência e de moléculas de porfirina dimerizada com a ftalocianina que não emitem. No caso da ftalocianina só seriam de esperar alterações no seu tempo de vida se o processo de transferência fosse lento ou dependente da difusão, o que não é o caso. Para processos desta natureza serão de esperar tempos de transferência da ordem dos picossegundos.

Recorrendo ao HyperChem foram efectuadas algumas simulações de diferentes arranjos entre homo e hetero-dimeros visando aferir quais as estruturas que, teoricamente, apresentavam menor energia e conseqüente maior estabilidade. Na tabela seguinte encontram-se sumariados os resultados obtidos. Nesta tabela os valores de ΔE foram calculados subtraindo à energia obtida para cada dímero a soma da energia das duas moléculas individuais que o compõe.

Tabela 4.16 – Dados energéticos dos diferentes arranjos de homo e hetero-dimeros da AIOHTPP (AIP) e da CIAIPc (AIPc) obtidos usando o HyperChem.

Arranjo	Sistema	E	ΔE
monómeros	AIP	-9408.9	
	AIPc	-7127.1	
	AIP-AIP	-18841.1	-23.3
	AIPc-AIPc	-14254.9	-0.7
	AIP-AIPc	-16557.9	-21.9
	AIP-AIP	-18843.9	-26.1
	AIPc-AIPc	-14279.2	-25.0
	AIP-AIPc	-16580.6	-44.6
	AIP-AIP	-18845.8	-28.0
	AIPc-AIPc	-14278.2	-24.0
	AIP ^(a) -AIPc ^(b)	-16569.3	-33.3
	AIP ^(b) -AIPc ^(a)	-16556.6	-20.6

Com base nestes valores podemos indicar quais as conformações que teoricamente são energeticamente mais favoráveis. Pôde ser verificado que as conformações obtidas para as energias mínimas, figura seguinte, estão de acordo com outros estudos (Leighton 77, Hunter 78) no que concerne ao alinhamento dos anéis π das moléculas cofacialmente sem rotação dos anéis pirrol/pirrol, indol/indol ou pirrol/indol para os dimeros P-P, Pc-Pc ou P-Pc, respectivamente, e com um deslocamento dos centros para uma maior sobreposição de um destes anéis com o centro da outra molécula. Como pode ser verificado na tabela anterior, existe uma vantagem energética na formação dos hetero-dimeros em relação aos homo-dimeros de cada uma das espécies, o que está de acordo com as nossas observações experimentais. Também podemos, com base no mesmo programa HyperChem, estimar os níveis energéticos das suas orbitais HOMO e LUMO. Os resultados obtidos desta forma encontram-se sumariados na figura seguinte.

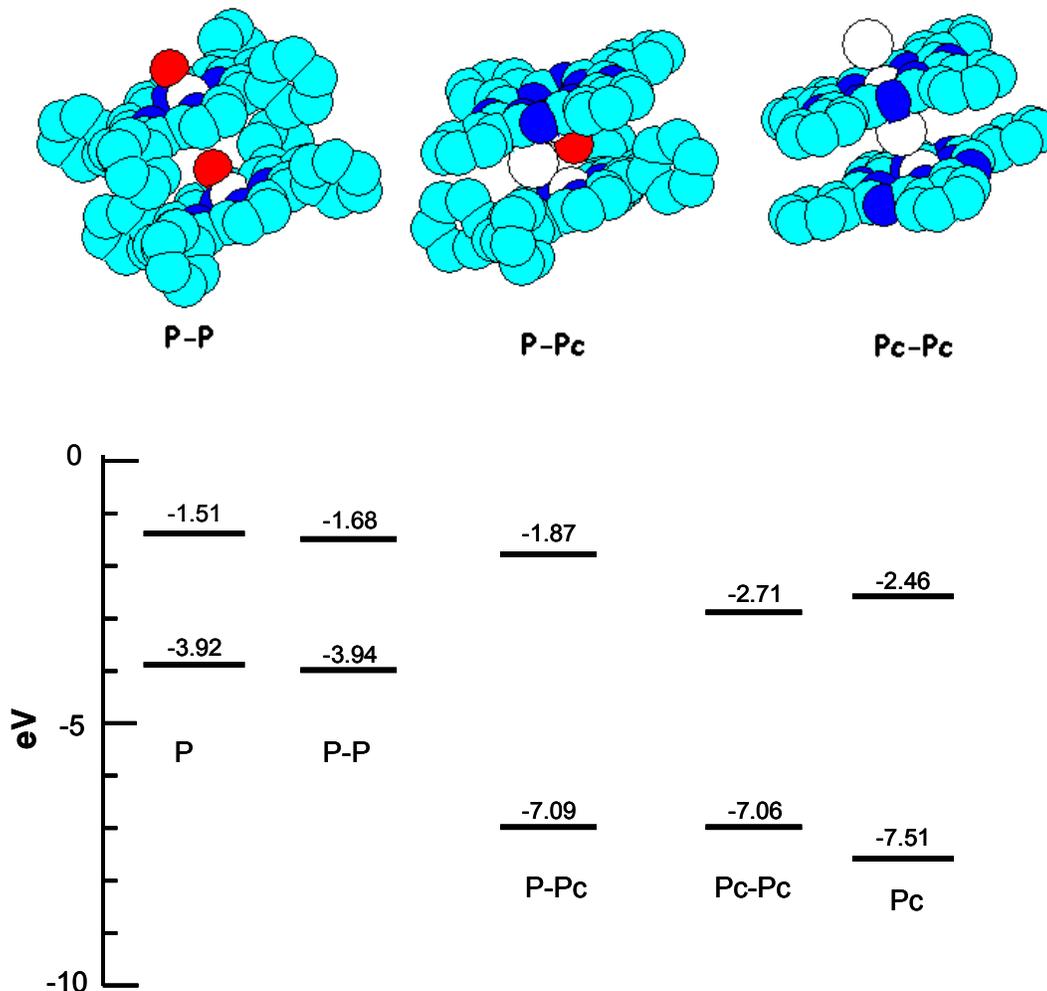


Figura 4.4.26 – Conformações preferenciais dos dímeros e níveis energéticos das orbitais HOMO e LUMO para as moléculas individuais e para os dímeros.

Convém sempre salientar que os resultados obtidos resultam de estudos preliminares e são baseados em simulações executadas por programas informáticos do tipo do HyperChem e devem ser lidos com cuidado dando-se prioridade à análise das tendências e diferenças relativas e evitando centrar a nossa atenção sobre valores absolutos.

4.4.2 Estudos em Sol-gel

A incorporação da ALOHTPP em matrizes de dióxido de titânio pelo método de sol-gel foi efectuada seguindo o procedimento anteriormente descrito tendo sido preparadas apenas amostras com DMF. Na figura seguinte são apresentados os espectros de absorção obtidos ao longo do processo de secagem:

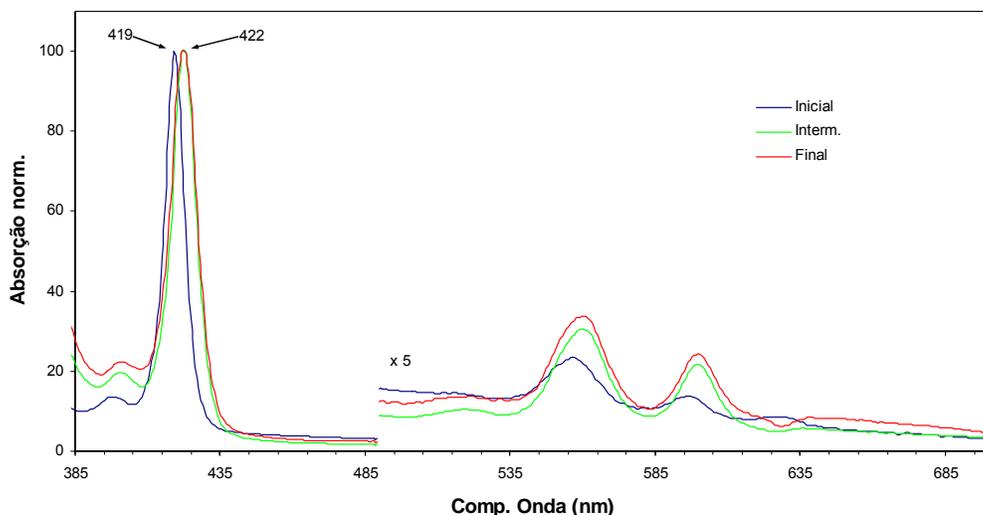


Figura 4.4.27 – Evolução temporal dos espectros de absorção da AIOHTPP em sol-gel.

Durante o processo de secagem podem ser observadas algumas alterações na absorção nomeadamente o desvio da banda de Soret para maiores comprimentos de onda, de 418 para 422 nm, enquanto que apenas na amostra inicial se percebem indícios da banda a 625 nm que surgia nas soluções da porfirina (Figura 4.4.1 e Figura 4.4.5) desaparecendo com a secagem. A emissão é apresentada na figura seguinte:

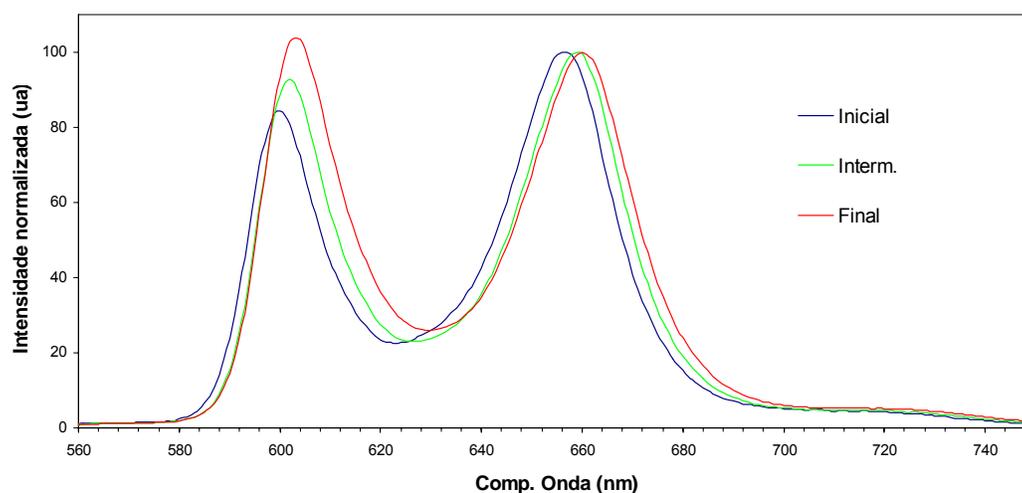


Figura 4.4.28 – Evolução temporal dos espectros de emissão da AIOHTPP em sol-gel.

É de salientar desde logo a existência de apenas pequenos vestígios da presença da forma agregada na amostra inicial, responsável pela banda centrada nos 633 nm, e a sua total ausência na amostra final o que indica que a matriz de sol-gel poderá forçar a compartimentação da porfirina nos seus poros evitando a sua agregação. Simultaneamente, parece agora claro que a banda a 625 nm, que surge quer nas soluções

quer no sol-gel, pode ser atribuída a agregados, e não só a banda nos 682 nm como foi anteriormente referido, sendo as restantes duas bandas Q resultantes da absorção do monómero da porfirina metálica.

A evolução espectral observada é em tudo semelhante à verificada quando passamos de uma solução de etanol para uma solução de DMF o que nos leva a concluir que esta alteração se deve à variação do conteúdo de solvente retido no interior dos poros do gel. Na fase inicial os solventes preponderantes são o etanol e o isopropanol enquanto que na fase final de secagem o comportamento da porfirina revela um meio semelhante ao observado com o DMF. O gráfico seguinte ilustra esta variação ao longo da secagem do gel.

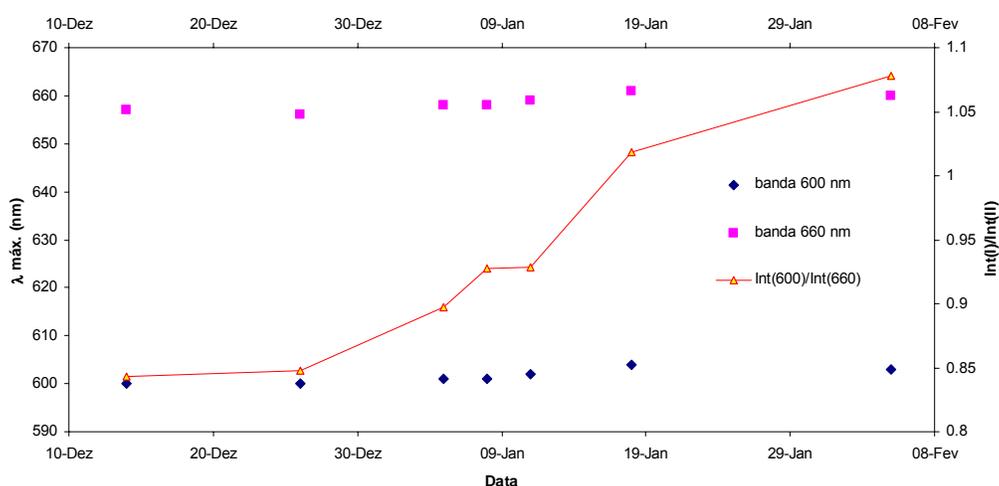


Figura 4.4.29 – Variação na posição e relação entre as duas bandas de emissão da AIOHTPP em sol-gel.

A análise das cinéticas de decaimento da fluorescência ao longo da secagem do gel aponta para uma cinética bi-exponencial desde o início com a componente principal a ter um tempo de vida da ordem dos 6-7 ns. À medida que o tempo de secagem aumenta, a componente mais curta, da ordem dos 3-4 ns vê aumentada a sua importância relativa. Estes dados são devidamente apresentados na Tabela 4.17 e Tabela 4.18. Da análise desses resultados podemos concluir que na fase inicial do gel a porfirina se comporta como se estivesse dissolvida numa solução alcoólica. Com a secagem do gel cada vez mais o ambiente onde se encontra se assemelha ao verificado em DMF (ver Tabela 4.11). O aumento da importância relativa da componente de ≈ 3.5 ns parece não resultar da formação de mais homo-dímeros dada a ausência dos mesmos nos espectros, devendo resultar de efeitos do confinamento motivados pela expulsão dos vários solventes durante o processo de secagem e do correspondente encolhimento do gel. Este confinamento

deverá favorecer os processos de interação desta porfirina com o DMF e com a matriz de TiO_2 que deverão ser responsáveis por uma componente com um tempo de vida semelhante ao registado para o dímero o que se traduz num aumento relativo da componente mais curta.

No caso das amostras com o sistema misto, quer a porfirina quer a ftalocianina foram adicionados no vaso reaccional diluídas em etanol e a concentração inicial no sol-gel foi de 2.5×10^{-5} M. Após incorporação nas matrizes de sol-gel de TiO_2 , procedeu-se à monitorização da porfirina e da ftalocianina usando medidas de estado estacionário e estado transiente. A figura seguinte mostra as alterações observadas na absorção da banda de Soret da porfirina durante o processo de secagem das amostras na presença e ausência da ftalocianina.

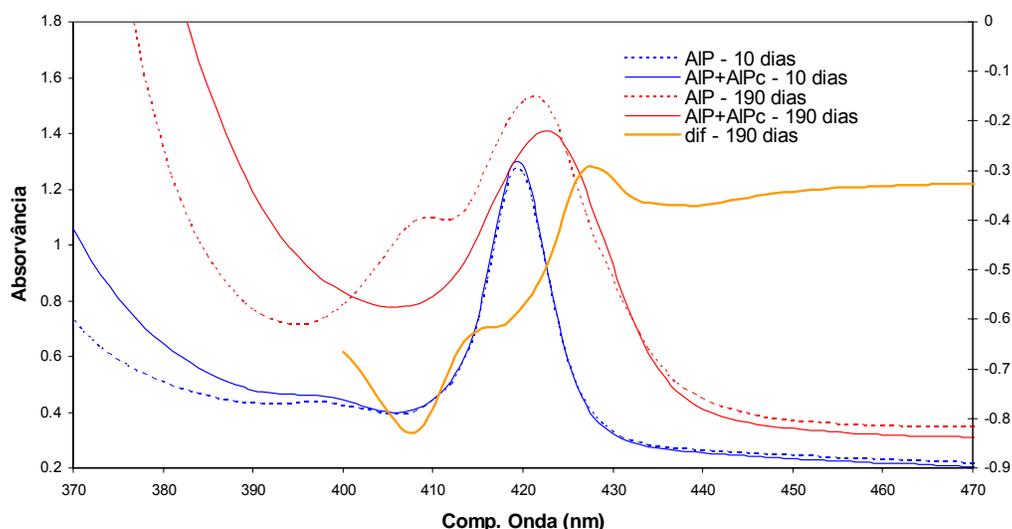


Figura 4.4.30 – Evolução da absorção na banda de Soret da AIOHTPP.

Nestes espectros podemos observar que o desvio para o vermelho da banda de Soret da absorção da porfirina à medida que a amostra se torna mais seca também se observa nas amostras com a ftalocianina e é acompanhado de um alargamento da banda. Por outro lado, a presença da ftalocianina produz na amostra final um aumento da absorção nesta região ao mesmo tempo que a banda apresenta uma menor largura a meia altura. Na fase final de secagem também pode ser observada uma banda a 409 nm que só está presente nas amostras sem a ftalocianina, Figura 4.4.31. Esta banda só aparece nos estudos em solução (etanol) para elevadas concentrações da porfirina (ver Figura 4.4.1). O ajuste a gaussianas revela a presença de bandas uma banda larga nos 412 nm semelhante à observada em soluções de elevada concentração e atribuídas à formação de agregados de maior ordem. Deste modo, aparentemente o encolhimento do gel acarreta um aumento da concentração da AIOHTPP e a consequente formação de agregados. De qualquer modo

é interessante notar que a presença da ftalocianina é responsável pela desagregação deste tipo de agregados.

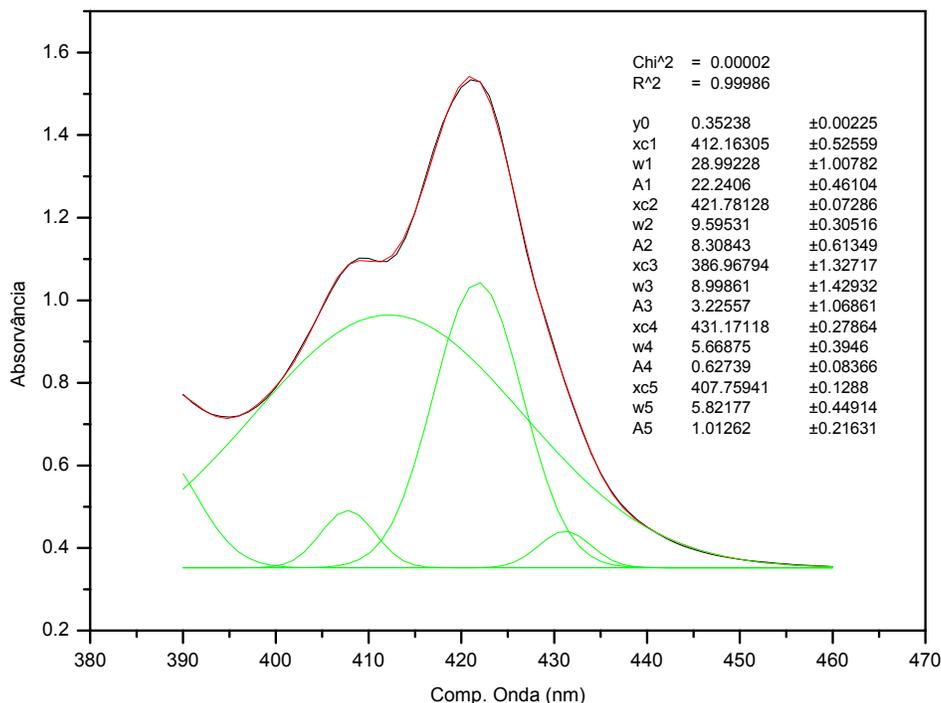


Figura 4.4.31 – Análise da banda de Soret da AIOHTPP em sol-gel nas amostras mais secas.

Comparando a absorção da ftalocianina na presença da porfirina com a obtida na sua ausência, Figura 4.4.32, podemos verificar que a presença conduz a uma diminuição do seu valor de absorção na região das bandas Q acompanhada por um pequeno desvio para o vermelho. A ocorrência de desvios para o vermelho nas duas regiões espectrais foi anteriormente referida como sendo da responsabilidade de dímeros do tipo porfirina/ftalocianina (Tran-Thi 165), contudo os casos apresentados referiam-se a dímeros formados através de forte atracção electrostática ou mesmo através de ligação covalente. Estes últimos produzem alterações espectrais menos drásticas nos espectros em estado estacionário, e no nosso caso não é de esperar um mecanismo de interacção puramente electrostática uma vez que ambas as espécies são não iónicas. Porém, como também foram observados comportamentos semelhantes em solução principalmente ao nível da diminuição da intensidade, tudo indica que a interacção fundamental resulta da formação de hetero-dímeros entre a porfirina e a ftalocianina. De maior relevância é o facto de os agregados observados no sol-gel aparentemente serem de tipo diferente dos registados em solução dado que os desvios observados em relação ao monómero são para o azul evidenciados nas soluções enquanto que nas matrizes de sol-gel são para o vermelho.

Também podemos observar o aparecimento de uma nova banda larga no lado vermelho do espectro que, como já foi referido, é referida como indiciando a presença de dímeros mistos (Tran-Thi 165, Fournier 166) e que também foi observada nos estudos em solução. O facto de esta ser observada na presença e na ausência da porfirina implica que a sua origem neste caso não estará relacionada com a formação de dímeros mistos mas sim com agregados apenas da ftalocianina. Contudo, uma análise mais detalhada permite verificar a presença de uma nova banda nos 705 nm com um joelho nos 683 nm. As bandas nesta zona são apontadas como sendo da responsabilidade de efeitos de coordenação por ligandos da ftalocianina ou consequência de processos de transferência de carga com formação de catiões radicalares (Tran-Thi 165, Fournier 166). De qualquer forma, neste processo a matriz de TiO₂ parece funcionar como mediador uma vez que estas bandas não foram observadas nas soluções. Atendendo às conformações apresentadas na Figura 4.4.26, podemos sugerir que o confinamento resultante da incorporação no sol-gel aumenta a proximidade entre a AIOHTPP e a CIAIPc podendo induzir uma interacção mais forte entre o grupo OH da porfirina com o átomo de alumínio da ftalocianina enquanto que o carácter fortemente oxidante da matriz estimula a formação de radicais iónicos.

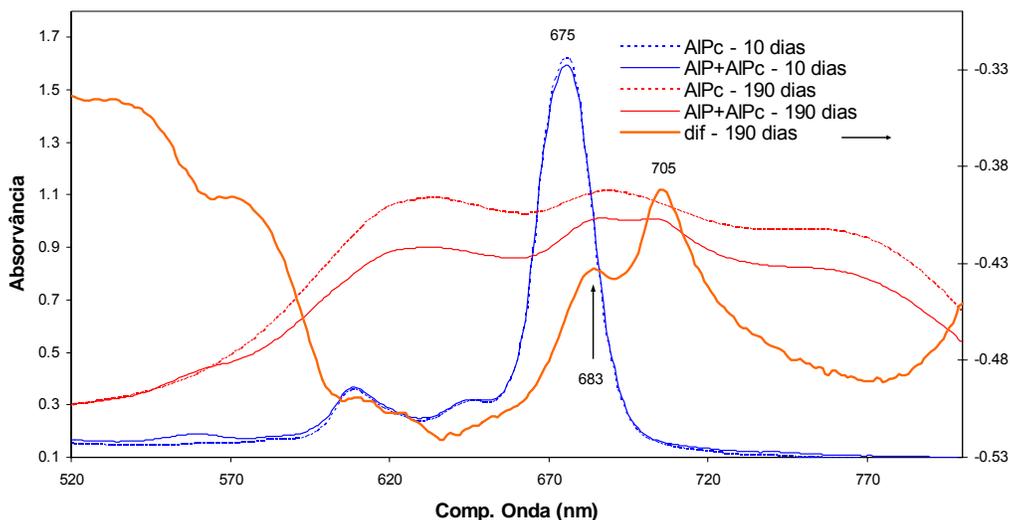


Figura 4.4.32 – Evolução da absorção da CIAIPC ao longo da secagem com e sem AIOHTPP.

Na figura seguinte são apresentados os espectros de emissão, obtidos ao longo do tempo de secagem, da amostra contendo a porfirina sozinha e das amostras contendo ambas as espécies. Podemos verificar que os espectros resultantes das amostras com a porfirina e a ftalocianina correspondem basicamente à sobreposição dos espectros de cada uma das espécies.

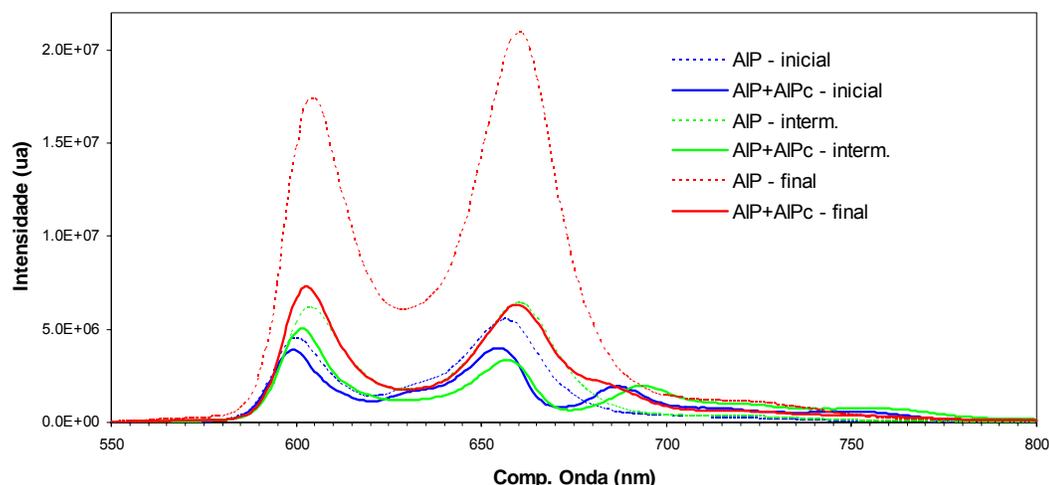


Figura 4.4.33 - Evolução da emissão do sistema AIOHTPP-CIAIPC ao longo da secagem.

Além das alterações espectrais relativas à relação de amplitudes entre a banda a 600 nm e a banda a 650 nm, também se verifica uma diminuição bastante acentuada da sua emissão acompanhada de um desvio para o vermelho dos máximos de emissão da porfirina. A alteração observada na razão entre as duas bandas da emissão da AIOHTPP pode ser resultado, como vimos anteriormente, de um aumento da interação com o meio (solvente e sol-gel) mas um cuidado especial deve ser colocado na sua análise resultado da forte absorção da ftalocianina na zona espectral da banda β da emissão da porfirina. No caso da redução da intensidade da emissão da porfirina, os valores extraídos para as taxas de supressão são demasiado elevados para um mecanismo do tipo Stern-Volmer parecendo sofrer ainda um maior incremento com o decorrer da secagem do sol-gel.

Novamente foram tentados diferentes modelos para explicar esta redução tendo-se obtido, no caso de ajuste a um modelo de interacção dipolo-dipolo do tipo Förster um valor para R_0 da ordem dos 160 Å nas amostras iniciais atingindo valores superiores a 200 Å nas amostras finais. Estes valores, próximos dos apresentados em solução na amostra inicial e superiores na amostra final, apontam para uma provável formação de complexos no interior da matriz de sol-gel. Infelizmente, a incerteza na concentração final das amostras a par de problemas de geometria das amostras condicionam de forma irremediável a análise da sua emissão. Deste modo, apenas os resultados obtidos para as amostras em fases mais iniciais podem ser consideradas credíveis. Nestas, pode ser observado um ligeiro aumento da supressão com o decorrer da secagem. Da utilização do modelo de Dexter não resulta uma melhoria significativa dos ajustes obtidos sendo obtidos valores de $[A]_0$ inferiores a 5×10^{-5} M, valores estes também irrealistas se atendermos aos condicionalismos físicos deste mecanismo de supressão. Este valor parece diminuir ao longo do processo de secagem, mesmo quando efectuamos a correcção para o aumento de concentração devido ao encolhimento da matriz.

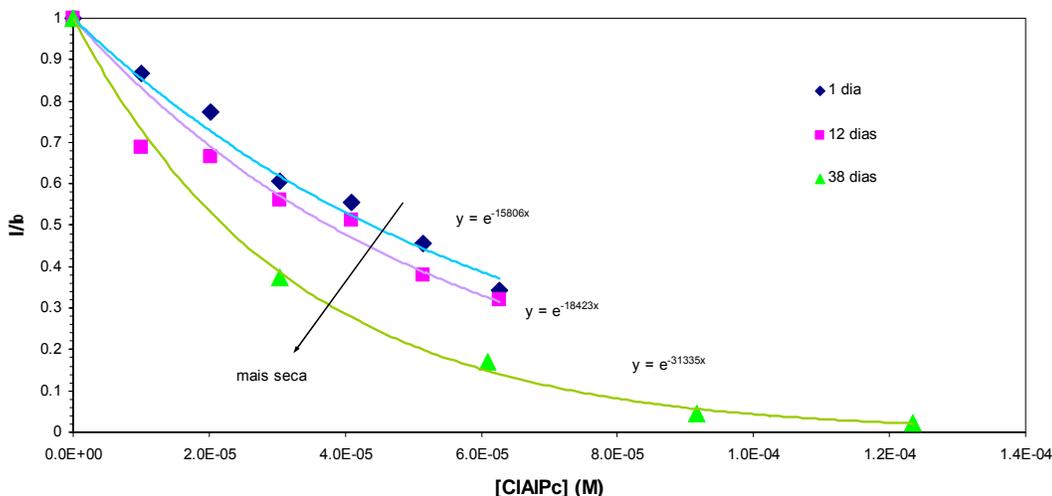


Figura 4.4.34 – Ajuste ao modelo de Dexter da supressão da fluorescência da AIOHTPP pela CIAIPc em sol-gel.

Se assumirmos que os hetero-dímeros formados são não fluorescentes e que são os principais responsáveis pela supressão da fluorescência da porfirina, podemos estimar o valor da constante de dimerização, k_{dim} , no sol-gel. Neste caso foi obtido um valor para a constante de 2.9×10^{-4} M. O valor registado é menor comparativamente com o observado em solução o que pode estar relacionado com a compartimentação das espécies nos poros da matriz ou, mais provavelmente, com a existência de emissão de fluorescência por parte dos dímeros.

Como foi referido anteriormente, a probabilidade da matriz forçar a compartimentação dos componentes incorporados poderia justificar a ausência de dímeros da porfirina bem como levar-nos a concluir que a formação de hetero-dímeros deverá ocorrer antes da gelificação, sendo este mesmo efeito responsável pela diminuição da constante de dimerização ao diminuir a probabilidade de após a formação da estrutura do sol-gel as moléculas de porfirina e da ftalocianina formarem novos dímeros através de difusão. De facto, se atendermos às propriedades da nossa matriz de sol-gel podemos verificar que a densidade da mesma ronda os 1.8 g.cm^{-3} enquanto que as isotérmicas BET indicaram uma densidade de poros por unidade de massa de $0.19 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Destes valores resulta uma fracção de poros em cada cm^3 de sol-gel de 0.342 e considerando os poros nestas amostras esféricos com um diâmetro da ordem dos 15 \AA , obtemos que o número de poros por cm^3 deverá rondar 1.9×10^{20} . A concentração máxima da CIAIPc nas amostras secas, considerando um encolhimento da matriz para 1/10 do volume inicial, deverá rondar os $7.5 \times 10^{-4} \text{ M} = 4.5 \times 10^{17} \text{ moléculas/cm}^3$, ou seja, uma molécula por cada 430 poros, enquanto que com a porfirina pode atingir $1.5 \times 10^{17} \text{ moléculas/cm}^3$, distribuindo-se uma molécula de AIOHTPP por cada 1290 poros. Deste modo, na ausência de interligações

entre os poros a probabilidade de encontramos um poro com uma molécula de cada espécie seria assim extremamente baixa (da ordem de 6×10^{-6}). Porém, imediatamente após a preparação do sol-gel são observados os efeitos de supressão da fluorescência da porfirina, o que nos leva a concluir acerca da existência de um mecanismo que força a aproximação entre as duas espécies, levando à formação de agregados mistos. Por outro lado, após a gelificação as moléculas das duas espécies que restassem isoladas em poros deixariam de poder contribuir para a formação de dímeros, o que resultaria em menores constante de dimerização e numa menor probabilidade de formação de agregados.

Contudo, durante o processo de secagem pode ser observada a formação crescente de agregados da ftalocianina e os ajustes ao modelo de Dexter da supressão da fluorescência da porfirina indicam um aumento da interacção das espécies incorporadas. Tal facto só pode ocorrer se se verificar uma das seguintes condições: existência de poros isolados onde a ftalocianina se distribua preferencialmente; ou elevada mobilidade entre os diferentes poros de modo a que a expulsão gradual do solvente se traduza num incremento da concentração local dos corantes no solvente retido. O nosso conhecimento das características de homogeneidade do sol-gel bem como da estrutura globular da matriz leva-nos a concluir que a segunda hipótese é a mais correcta. Quando observamos as imagens de AFM podemos verificar que a estrutura porosa do sol-gel caracterizada pelas isotérmicas BET não corresponde à visão tradicional de um material maciço com poros bem definidos encerrados no seu interior mas sim a partículas bem definidas empacotadas numa estrutura em que, à parte das superfícies de contacto, devido às tensões superficiais toda a superfície livre nos interstícios se encontra coberta por solvente.

Os tempos de vida dos estados excitados obtidos para o sol-gel em diferentes estados da secagem são apresentados nas tabelas seguintes e revelam-se de difícil análise sobretudo devido à inexistência na altura da preparação e estudo destas amostras de uma fonte de luz pulsada com intensidade suficiente para excitação na banda de Soret aliado à dificuldade em seleccionar comprimentos de onda para excitação de apenas uma das espécies. Deste modo, os comprimentos de onda utilizados para excitação das amostras nesta fase foram limitadas pelos comprimentos de onda das fontes disponíveis e atendendo à posição das bandas Q de ambas as espécies. A aquisição recente de uma fonte pulsada laser nos 405 nm irá permitir extrair mais informação referente ao processo de transferência. De qualquer forma de uma análise geral dos resultados podemos registar que a AIOHTPP apresenta um decaimento da fluorescência com tempos de vida da ordem dos 4 ns e 7 ns em fracções praticamente iguais nos diferentes meios, embora se registre uma ligeira diminuição dos tempos de vida nas amostras com a porfirina e a ftalocianina.

Tabela 4.17 – Tempos de vida dos estados excitados do sistema AIOHTPP+CIAIPC no sol-gel inicial.

Sol-gel inicial	λ_{exc} (nm)	τ_1 (ns)	α_1	τ_2 (ns)	α_2	χ^2
CIAIPc	586	8.9±0.03	1.00			1.10
AIOHTPP	570	7.4±0.1	0.86	3.8±0.2	0.14	1.03
AIOHTPP	570	8.4±1.4	0.87	11.0±1.2	0.13	1.22
+	586	8.8±0.03	1.00			1.10
CIAIPc	610	8.8±0.03	1.00			1.07

Comparando estes valores com os obtidos em solução podemos verificar que a amostra só com a AIOHTPP apresenta tempos de vida nesta fase iguais aos verificados na solução de etanol enquanto que a amostra com a CIAIPc apresenta um tempo de vida intermédio entre o registado em etanol e o registado em DMF. Nas amostras com a porfirina e a ftalocianina juntas é de salientar a ausência da componente com tempo de vida de 0.7 ns observada nas soluções. De qualquer forma, a excitação da porfirina nas soluções ocorria na banda de Soret e, como foi referido na altura, todos os indícios apontam para que o processo de troca de electrões ocorra entre o estado S_2 da porfirina e o estado S_1 da ftalocianina.

Tabela 4.18 - Tempos de vida dos estados excitados do sistema AIOHTPP+CIAIPC no sol-gel final.

Sol-gel final	λ_{exc} (nm)	τ_1 (ns)	α_1	τ_2 (ns)	α_2	χ^2
CIAIPc	610	6.4±0.03	1.00			1.12
AIOHTPP	570	6.4±0.04	0.68	3.3±0.3	0.32	1.16
AIOHTPP	570	6.7±0.2	0.50	4.6±1.4	0.50	1.10
+	586	6.0±0.1	0.77	3.3±0.9	0.23	0.97
CIAIPc	610	5.6±0.1	0.89	2.8±0.3	0.13	1.11

Da análise das amostras finais resulta a constatação de que a amostra com apenas a ftalocianina apresenta um tempo de vida inferior aos registados em solução que deverá resultar da formação de agregados mas também pode ser resultado da interacção com os grupos $-OH$ dos poros da matriz dado que o tempo de vida apresentado pela CIAIPc em meios possuindo estes grupos são mais baixos (ver Tabela 4.13). A alteração das fracções de cada uma das componentes quando nos aproximamos da região de mais forte absorção da ftalocianina indica-nos que a componente mais longa deverá ser da responsabilidade da CIAIPc enquanto que a componente mais curta será devida ou à porfirina ou, mais provavelmente, aos dímeros mistos.

4.5 Conclusões

A incorporação de porfirinas em matrizes de sol-gel reveste-se de alguma dificuldade não pelo processo em si mas pelas condições ambientais em que tal incorporação se efectua. De facto, a grande maioria dos processos de obtenção de sol-gel são efectuados com recurso à catálise ácida. Este aspecto deveria conduzir logo à partida a uma maior dificuldade na obtenção na matriz de espécies na forma neutra mas na realidade, embora esta possa estar presente em equilíbrio com a forma neutra, a sua fracção é minimizada pelo carácter básico do alcóxido que arrasta o pH final para valores menos ácidos ao mesmo tempo que a adição de DMF limita a presença dos iões H^+ reduzindo a sua interacção com as formas neutras da porfirina.

O estudo das porfirinas carboxiladas permitiu verificar como este ambiente interno das matrizes de sol-gel de TiO_2 pode ser altamente adverso para estas espécies. As porfirinas carboxiladas devido à sua capacidade de ligação à matriz são especialmente vulneráveis mas pudemos verificar que este efeito é razoavelmente reduzido no caso da meso-tetra-carboxifenil-porfina, TCPP, muito provavelmente devido à capacidade de deslocalização de carga dos grupos fenilo. No caso da MP e da CP apenas os seus agregados evidenciam uma maior resistência à degradação. A análise da anisotropia apresentada por estas espécies mostrou uma distribuição das mesmas mais próximas das paredes dos poros ao mesmo tempo que permitiu estimar a microviscosidade destas cavidades.

O segundo efeito que a catálise ácida acarreta é mais limitativo e corresponde à perda do metal central de algumas porfirinas. Este processo de desmetalização parece novamente ter a sua génese na presença de ácido na solução e, por essa razão, algum controle pode ser novamente obtido através da adição de DMF na solução inicial. Estes efeitos foram observados quer em matrizes de dióxido de titânio quer em matrizes de dióxido de silício tendo como factores de potenciação deste processo para a primeira o facto de se tratar de uma matriz semicondutora (e por isso uma matriz electronicamente activa) enquanto que no caso do dióxido de silício o facto do processo de produção do sol-gel envolver uma estadia na estufa a uma temperatura de $60^\circ C$.

A perda do metal central origina, como é óbvio, a obtenção de uma porfirina de hidrogénio. Esta pode ser identificada quer pela posição da banda de Soret, que se desloca para comprimentos de onda menores do que as porfirinas metálicas, quer pela estrutura e posições das bandas Q. De facto, segundo vários autores (Smith 146), a presença de um metal no centro do anel pirrólico origina uma diminuição do número de bandas Q além de menores desvios de Stokes observados entre a última destas bandas e a primeira banda de emissão. Outro aspecto identificador da presença de porfirinas de hidrogénio é a sua

cinética de decaimento com tempos de vida da ordem dos 10-12 ns claramente mais elevados do que as porfirinas metálicas, que rondam os 5-8 ns.

Como indicamos no início deste capítulo, durante este trabalho, foram várias as porfirinas incorporadas nas matrizes de dióxido de titânio e pudemos constatar que a sua resistência à desmetalização dependia não só das condições experimentais, principalmente no que concerne à presença de DMF, mas também do seu metal central. Das várias porfirinas estudadas neste trabalho foi a de alumínio que apresentou maior estabilidade. A preparação de um sistema em que esta porfirina é incorporada conjuntamente com uma ftalocianina também de alumínio permitiu observar a formação de dímeros mistos e concluir que estes apresentam maior estabilidade em relação aos homo-dímeros de cada uma das espécies. Embora ambas as espécies sejam referidas como não tendo tendência para formar agregados, constatamos que estes devem ser tidos em conta na análise dos seus sistemas. O processo de interação entre a AlOHTPP e a ClAlPc deverá envolver um mecanismo de troca de electrões concertado entre o estado S_2 da porfirina e o estado S_1 da ftalocianina embora não sejam de excluir outros mecanismos de desactivação dos estados excitados. Este processo apresenta um rendimento quântico da ordem de 0.6 enquanto que a porfirina no dímero vê o seu rendimento quântico ser reduzido para metade do verificado na forma monomérica. Esta interacção pode ser observada quer em solução quer em sol-gel tendo-se verificado que nesta última a constante de dimerização é menor do que a verificada em solução por acção da compartimentação forçada pela estrutura porosa da matriz.

Este facto relaciona-se com outro aspecto relevante a reter que se prende com a formação de agregados por parte dos corantes incorporados nas matrizes. Embora a matriz possua este carácter desagregador das espécies incorporadas, uma especial atenção deve ser dada às concentrações utilizadas dado que o confinamento espacial pode resultar em agregações massivas quando baixas solubilidades aliadas a fracas interacções com a matriz impedem uma boa distribuição do corante forçando a sua agregação.

Capítulo 5 - Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras

Todo o processo que conduziu à elaboração final deste trabalho deixou como legado principal uma capacidade de produção de sistemas sol-gel que permitirão no futuro expandir todo o trabalho para novas áreas utilizando estes ou mesmo com materiais novos.

A parte inicial deste trabalho permitiu estabelecermos uma rotina eficaz de preparação de amostras de sol-gel de TiO_2 com propriedades ópticas e físico-químicas necessárias à sua utilização como matriz activa de suporte de outros componentes, no caso presente porfirinas e ftalocianinas, cuja função pode ser funcionarem como foto-receptores e dadores de electrões. As amostras de sol-gel preparadas utilizando o DMF como DCCA revelaram-se de particular interesse não só devido à maior estabilidade estrutural que este solvente confere à matriz mas também à sua maior porosidade, que é traduzida por poros de menor dimensão mas em maior número do que a amostra sem DMF resultando daí uma maior área BET. Estes materiais apresentam uma baixa cristalinidade, que pode ser impeditiva dos processos de transporte dos foto-electrões, sendo nas amostras com DMF predominantemente do tipo rútilo contrariamente ao que ocorre nas amostras sem DMF cuja forma predominante é a anatase. Por outro lado a elevada solubilidade de um grande número de corantes neste solvente permite a incorporação de um vasto leque destes compostos nas matrizes assim preparadas. Simultaneamente, observa-se uma menor fotodegradação dos corantes incorporados que é resultado da sua menor interacção com a própria matriz, o que se traduz na desvantagem de ver limitados os processos de injeção de foto-electrões para a matriz. Contudo, alguns dos nossos estudos com rodamina 6G permitiram verificar que mesmo nestas condições pode ocorrer transferência de electrões. Também podemos verificar que este solvente é parcialmente expulso da matriz nas fases finais de secagem. Não podemos deixar de relembrar que todo o processo de preparação e secagem das matrizes de sol-gel adoptado não contempla qualquer aquecimento da amostra de forma a preservar ao máximo os corantes incorporados.

A informação recolhida nesta fase será fundamental para o desenvolvimento de matrizes mais complexas em que a introdução de novos componentes permitirá controlar o grau de degradação dos corantes incorporados, nomeadamente com a introdução de pares iónicos que permitam a troca de electrões com as espécies dadoras evitando a sua degradação por formação de radicais fortemente reactivos. Por outro lado, não será de descurar a possibilidade de alterar o processo de preparação das matrizes recorrendo ao aquecimento da matriz para obter amostras mais cristalinas procedendo-se à introdução dos corantes, obviamente, apenas numa fase posterior.

A degradação dos dopantes é, sem dúvida, um dos maiores problemas com que nos deparamos durante a realização deste trabalho a par com os problemas geométricos que surgiram pelo facto das amostras não terem superfícies planas e problemas relacionados com o efeito de filtro interno. Obviamente alguns destes problemas seriam de fácil resolução bastando para tal que os estudos decorressem sobre filmes mas perder-se-iam alguns dos objectivos principais deste trabalho que consistiam no estudo destas espécies em meio confinado e em materiais auto-suportados, o que lhes confere uma maior facilidade de aplicação e manuseamento, além de que os filmes também acarretam o aparecimento de novos problemas decorrentes da necessidade de os carregar com quantidades muito elevadas do corante de forma a poderem ser efectuadas medidas resolvidas no tempo, o que normalmente se traduz numa maior formação de agregados. As limitações apresentadas conduziram ao abandono da utilização de algumas técnicas nos blocos mas parece inevitável, agora que conhecemos um pouco melhor a fotofísica destes sistemas, a preparação no futuro de amostras especialmente concebidas para tal, nomeadamente sob a forma de filmes, por forma à sua melhor compreensão.

No caso das porfirinas, a degradação produzida pelo sol-gel ocorre de duas formas distintas. No caso de porfirinas com grupos carboxílicos directamente ligados ao anel porfírico a degradação é total provavelmente resultado de processos de transferência de electrões com formação de radicais iónicos. Os estudos de anisotropia, nomeadamente em estado transiente, revelaram que estas porfirinas deverão distribuir-se na proximidade das paredes dos poros o que potencia a probabilidade destes processos de transferência. A interposição de grupos fenilo resulta numa clara diminuição da degradação. Por outro lado as porfirinas metálicas estão sujeitas à perda do átomo metálico central resultado do baixo pH requerido para a preparação do sol-gel. A AlOHTPP revelou-se, neste aspecto, bastante resistente à perda do átomo de alumínio. Ambos os processos de degradação são atenuados pela presença de DMF. Também surgiram alguns resultados interessantes com a porfirina de ferro incorporada na matriz de TiO_2 , dada a observação da formação de diferentes complexos em resultado das diferentes composições químicas dos solventes retidos no sol-gel o que pode evidenciar uma futura aplicabilidade como sensor (nomeadamente de NO), mas que não foram aprofundados pelo facto do seu estudo cair fora do âmbito dos objectivos deste trabalho.

A possibilidade de incorporação de sistemas dador/aceitador nas matrizes de TiO_2 preparadas pelo método de sol-gel também pode ser verificada. No caso do sistema AlOHTPP/ClAlPc, estudos primeiro em solução e posteriormente em matrizes de sol-gel permitiram concluir acerca da formação preferencial de dímeros/agregados mistos em detrimento dos homo-dímeros.

Um dos passos com maior relevo para a investigação futura deverá ser o desenvolvimento da relação com grupos de investigação ligados à síntese de novas porfirinas de forma a reforçar a sua potencial aplicabilidade nomeadamente nas áreas dos sensores e da fotoconversão. Um exemplo claro do tipo de porfirina resultante do capitalizar da informação aqui reunida poderia ser a AlOHTCPP. Ou seja, uma porfirina com grupos carboxilo para uma melhor ancoragem na matriz, com forte estabilidade estrutural nas condições ácidas do interior das matrizes quer ao nível da fotodegradação da porfirina, e nesse aspecto as meso-tetra-carboxifenil-porfirinas revelaram-se como as mais estáveis, quer ao nível da perda do átomo metálico central, onde o grupo $-AlOH$ se revelou como o que menor tendência apresenta para se desligar do anel porfírico. Uma outra área que me parece de grande interesse estudar situa-se no desenvolvimento de sistemas para produção de hidrogénio. De facto, afigura-se como de grande interesse energético a criação de sistemas que a partir do aproveitamento de fontes inesgotáveis como a energia solar e a água, as transformem numa outra fonte de energia mais versátil e ao mesmo tempo tão ecológica como o hidrogénio.

Ao nível da matriz ainda muitos estudos ser realizados que podem conduzir um maior conhecimento do seu comportamento e que podem resultar em inovações em termos da sua utilização na área dos sensores e da fotoconversão nomeadamente ao nível do conhecimento detalhado das propriedades que permitam aperfeiçoar os seus mecanismos de transferência e, principalmente, transporte de carga. Isto sem falar no desenvolvimento de geles organicamente modificados.

Também algumas portas foram abertas na área da óptica não-linear como foi o caso da fluoresceína onde a tentativa de incorporar maiores concentrações de fluoresceína na matriz de forma a aumentar a probabilidade de “sobrevivência” de alguma sonda no gel final foi frustrada pela formação massiva de dímeros e agregados. Como foram registados fenómenos de biestabilidade óptica neste sistema (121) será interessante, no futuro, desenvolver mais alguns estudos que explorem este comportamento e que permitam verificar se o mesmo ocorre quando esta molécula se encontra confinada nestes meios.

Anexo A – Rendimentos Quânticos em Solução

Os rendimentos quânticos de algumas das espécies em estudo foram calculados através da comparação com um padrão cujo rendimento quântico é bem conhecido. No cálculo do rendimento quântico alguns requisitos terão de ser obedecidos: as soluções deverão ser diluídas de forma a minimizar fenômenos de auto-absorção e de supressão colisional (este quesito é obtido mantendo as absorções inferiores a 0.1); e as emissões do padrão e do nosso fluoróforo deverão ocorrer na mesma zona espectral. Após a obtenção dos espectros de absorção e de emissão de ambas as espécies, o rendimento quântico, ϕ_F , pode ser calculado dividindo expressões dos integrais das intensidades de emissão de cada uma das espécies, eq. 2.6, resultando na expressão:

$$\phi_F = \phi_P \frac{a_P n_F^2 I_F}{a_F n_P^2 I_P} \quad \text{eq. A.1}$$

onde ϕ_P corresponde ao rendimento quântico do padrão, a_F e a_P correspondem às absorções do fluoróforo e do padrão respectivamente, n_S e n_P correspondem aos índices de refração dos solventes utilizados e I_F e I_P correspondem aos integrais da intensidade de fluorescência após excitação com uma intensidade I_λ .

No presente caso a escolha do padrão recaiu sobre o Violeta de Cresyl cujo espectro de absorção e de emissão em metanol são apresentados na figura seguinte. O rendimento quântico desta espécie neste solvente é 0.54.

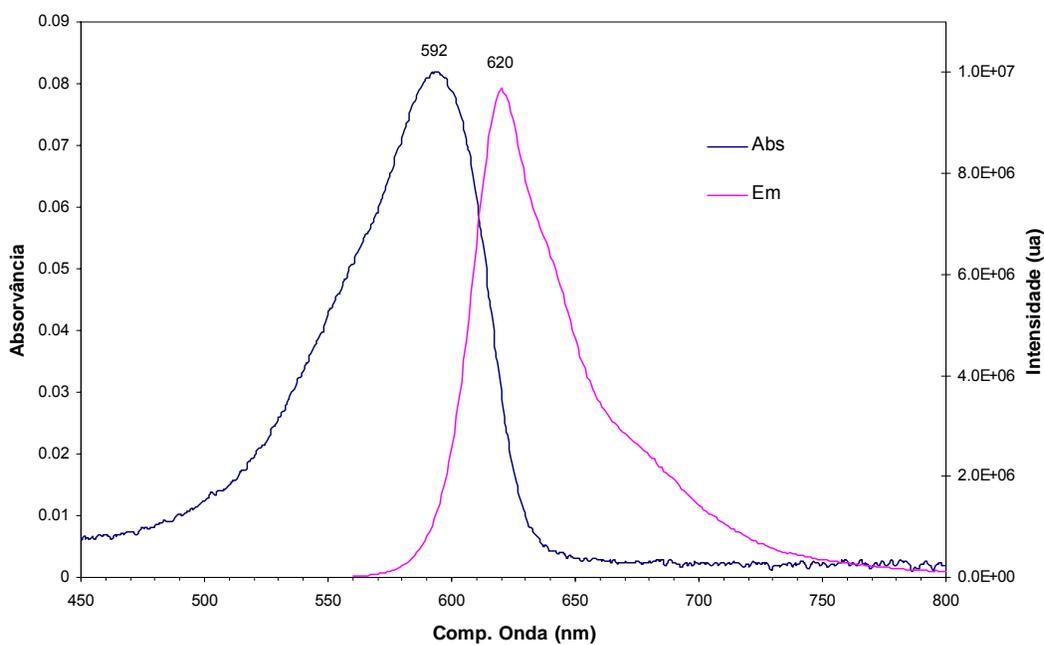


Figura A.1 – Espectro de absorção e emissão do violeta de cresyl em metanol.

Na tabela seguinte são apresentados os valores dos rendimentos quânticos obtidos para as várias porfirinas estudadas.

Tabela A.1 – Rendimentos quânticos de algumas das porfirinas utilizadas neste trabalho, em solução, usando como padrão o violeta de Cresyl.

Porfirina	Solvente	n	Absorção	Fluorescência	ϕ
TSPP	EtOH (414.5)	1.3595	0.0787	5.50E+7	0.041
	DMF (418.5)	1.431	0.0857	8.95E+7	0.065
	H ₂ O (413.5)	1.333	0.1184	1.04E+8	0.048
MP	EtOH (394.5)	1.3595	0.0923	6.80E+7	0.056
	DMF (396.5)	1.431	0.1069	7.85E+7	0.060
	EtOH (420)	1.3595	0.106	2.46E+7	0.053
AlOHTPP	Glicerol (421)	1.466	0.096	1.04E+8	0.096
	DMF (423.5)	1.431	0.0918	1.01E+8	0.059
ClAIPc	EtOH (420)	1.3595	0.0011	7.26E+6	0.717
	Glicerol (421)	1.466	0.0018	1.11E+7	0.776
Viol. Cresyl	MeOH (550)	1.327	0.0426	5.50E+8	0.54

Anexo B - Obtenção dos valores teóricos de R_0

Como referimos anteriormente, o factor que mais contribui para uma eficiente transferência de energia é a sobreposição do espectro de emissão da espécie dadora com o espectro de absorção da espécie aceitadora. Deste modo, o cálculo dos integrais de sobreposição bem como dos rendimentos quânticos das espécies dadoras permitem obter valores teóricos da distância de Förster, R_0 . Este valor será um indicador da real possibilidade de ocorrência de fenómenos de transferência de energia. Neste trabalho foram calculados os valores teóricos de R_0 para os vários pares dador/aceitador (porfirina/ftalocianina), através da eq. 1.24 e da eq. 1.23 para o integral de sobreposição, de forma a seleccionar aqueles que apresentassem maiores probabilidades de revelar este tipo de fenómenos. Esses valores são apresentados na tabela que se segue.

Tabela B.1 – Integrais de sobreposição (OI) e valores teóricos de R_0 (em Å) para diferentes combinações de porfirinas e ftalocianinas.

			CIAIPc	Cu(II)Pc	NiPc
H2TSPP	EtOH (414.5 nm)	OI	7.55E-14	-	-
		R_0	28.54		
	DMF (418.5 nm)	OI	7.98E-14	2.21E-14	5.12E-16
		R_0	29.99	24.21	12.93
	H2O (413.5 nm)	OI	-	4.21E-14	3.54E-14
		R_0		26.90	26.14
MP	EtOH (394.5 nm)	OI	4.54E-14	-	-
		R_0	27.53		
	DMF (396.5 nm)	OI	2.17E-14	1.56E-14	2.12E-15
		R_0	23.85	22.58	16.19
AIOHTPP	EtOH (420 nm)	OI	6.17E-13	-	-
		R_0	42.23		
	Glicerol (421 nm)	OI	6.05E-13		
		R_0	44.13		
	DMF (423.5 nm)	OI	5.08E-14	3.60E-14	7.57E-16
		R_0	27.38	25.85	13.58

Anexo C – Publicações

C.1

Journal of Fluorescence, Vol. 10, No. 3, 2000

Spectroscopic Characterization of Porphyrin-Doped Sol-Gel-Derived Matrices

G. Hungerford,¹ M. I. C. Ferreira,^{1,3} M. R. Pereira,¹ J. A. Ferreira,¹ and A. F. Coelho²

Received September 28, 1999; revised January 31, 2000; accepted February 1, 2000

Absorption and fluorescence spectra were measured for metal free (HTSPP) and zinc (ZnTSPP) sulfonated porphyrins in SiO₂ and TiO₂ matrices produced by the sol-gel technique. These are compared to correspondent data obtained for the two porphyrins in ethanol at different pH values. In the silica medium (acidic), HTSPP is diprotonated and forms aggregates. This effect is found to be reversed on exposure to ammonia vapor and occurs to a much lower degree in titania matrices. This is possibly because of the smaller amount of solvent retained in the pore structure. The main effect of incorporating ZnTSPP in sol-gel-derived matrices is demetallation, although to a lesser extent than in acidic solution.

KEY WORDS: Sol-gel media; porphyrin; spectroscopy; applications.

C.2

Journal of Fluorescence, Vol. 12, Nos. 3/4, December 2002 (© 2002)

Probing Si and Ti Based Sol-Gel Matrices by Fluorescence Techniques

Graham Hungerford,^{1,3} Mário Rui Pereira,¹ João A. Ferreira,¹ Teresa M. R. Viseu,¹ Anabela F. Coelho,¹ M. Isabel, C. Ferreira,¹ and Klaus Suhling²

Received May 30, 2002; revised July 31, 2002

The photophysical behavior of several probes incorporated in sol-gel-derived matrices (both monoliths and thin films) has been studied using steady-state and time-resolved fluorescence, along with fluorescence anisotropy to study the matrix structure and to elucidate probe-matrix interactions. The probes studied include laser and solvatochromic dyes along with porphyrins and phthalocyanines. It was found that spectral shifts, time-resolved decays, and quantum yields depend on the type of matrix and its preparation conditions combined with the drying time and the nature of retained solvent, which can be added to act as an anticracking agent. The differences between the results in the TiO₂ matrix, where electron transfer is most probably present, and SiO₂ are shown.

KEY WORDS: Sol-gel; fluorescence; microenvironment.

C.3 (a submeter)

Photophysics of mesoporphyrin IX in solution and confined in sol-gel-derived matrices

Mário Rui Pereira¹, João A. Ferreira¹, Pasi Myllyperkiö², Villy Sundström² and
Graham Hungerford^{1*}

¹*Departamento de Física, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal.*

(* email, graham@fisica.uminho.pt)

²*Department of Chemical Physics, Lund University, S-22100 Lund, Sweden.*

Abstract

In this work we investigate both the stationary and transient spectroscopic properties of mesoporphyrin IX when incorporated into porous matrices produced using the sol-gel technique. These matrices were produced using both titanium and silicon containing precursors to form solid glassy monoliths, with the addition (in some samples) of DMF as a drying control chemical additive. Steady state and time-resolved fluorescence measurements were performed on the freshly gelled and finished matrices and comparison with solution studies made. The latter show a dependence of the mesoporphyrin monomer absorption and emission spectra with refractive index and also with the $E_{T(30)}$ solvent scale. Anomalies are encountered with both aprotic and protic solvents respectively when using these scales, indicating interaction with nitrogens in the pyrrole ring. The effect of pH is also clear and the presence of the cationic and dicationic forms of the porphyrin observed via steady state and time-resolved measurements, both in solution and with the porphyrin incorporated within the matrix pore structure where an estimate of refractive index and $E_{T(30)}$ value were made. With time the porphyrin was found to aggregate and degrade within the matrix environment, although differences were encountered between the various matrix forms.

KEY WORDS: mesoporphyrin IX, fluorescence, sol-gel, solvent effects.

C.4 (a submeter)

Preferencial formation of mixed dimers in aluminium containing porphyrin-phthalocyanine systems: a photophysical study.

Mário Rui Pereira, João A. Ferreira, Graham Hungerford*

Departamento de Física, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal

(* *graham@fisica.uminho.pt*)

Abstract

The spectroscopic study of the interaction of chloroaluminium phthalocyanine and aluminium porphyrin in solution was performed using uv-visible and fluorescence techniques. The porphyrin absorption and emission spectra exhibited new bands attributed to aggregates and enabled a value the enthalpy ΔH for the dimerisation process to be calculated as $-3.01 \text{ kcal mol}^{-1}$. Only slight evidence (from the deviation from the Beer-Lambert law) was found for the presence of phthalocyanine dimers and a dimerisation constant k_d of $3.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ found. Examining the mixed porphyrin-phthalocyanine system, both experimental observation and molecular modelling gave evidence for the preferential formation of mixed dimers. From the experimental data values for k_d and ΔH of $5.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ and $-5.04 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectively were recovered. The fluorescence of the porphyrin in the mixed dimer was found to be drastically reduced, whilst an enhancement in phthalocyanine fluorescence was observed. This was related to charge transfer from the excited porphyrin to the phthalocyanine in the mixed dimer.

KEY WORDS: Porphyrin-phthalocyanine mixed dimers, fluorescence, molecular modelling.

Referências Bibliográficas

1. M. Ebelmen, *Ann. Chimie Phys.* 16, 129 (1846).
2. T. Graham, *J. Chem. Soc.*, 17, 318 (1864).
3. R. E. Liesegang, *Photogr. Archiv.*, 221 (1896).
4. W. Geffcken, E. Berger, Patente Alemã, 763 441 (Maio 1939).
5. H. Schroeder, *Phys. Thin Films*, 5, 87 (1969)
6. S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.*, 36, 52 (1932).
7. R. H. Ewel, *J. Res. NBS*, 15, 173 (1935).
8. C. B. Hurd, *Chem. Rev.*, 22, 403 (1938).
9. D. M. Roy, R. Roy, *Am. Mineral.*, 39, 145 (1954).
10. R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 145 (1956).
11. R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 344 (1969).
12. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 10, 1856 (1975).
13. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, 12, 1203 (1977).
14. M. Yamane et al., *J. Mater. Sci.*, 13, 865 (1978).
15. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, LA (1990).
16. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York (1979).
17. L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, 90, 33 (1990).
18. T. W. Zerda, G. Hoang, *J. Non-Cryst. Solids*, 109 (1), 9 (1989).
19. A. M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Chem. Ed.*, 71, 599 (1994).
20. M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane, *Phys. Rev. E*, 48 (5), 3692 (1993).
21. M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane, *J. Non-Cryst. Sol.*, 147&148 (1992).
22. P. C. Carman, *Flow of Gases Through Porous Media*, Butterworths, London (1956).
23. J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, *J. Mater. Sci.*, 17, 3371 (1982).
24. F. Moore, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60, 517 (1961).
25. D. Papoutsi, P. Lianos, P. Yianoulis, P. Koutsoukos, *Langmuir*, 10, 1684 (1994).
26. E. Stathatos, P. Lianos, F. Del Monte, D. Levy, D. Tsiourvas, *Langmuir*, 13 (16), 4295 (1997).

- 27 P. Moran, J. Bartlett, J. Woolfrey, G. Bowmaker, R. Cooney, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 8, 65 (1997).
- 28 T. Adachi, S. Sakka, *J. Non.Cryst. Sol.*, 99, 118 (1988).
- 29 A. Giraudeau, F. F. Fan, A. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (16), 5137 (1980).
- 30 R. Koehorst, G. Boschloo, T. Savenije, A. Goossens, T. Schaafsma, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2371 (2000).
- 31 M. A. Fox, M. Chanon, Photoinduced Electron Transfer – Part A. Conceptual Basis, Elsevier, Amsterdam (1988).
- 32 C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, Phthalocyanines – Properties and Applications, VCH Publishers Inc., New York (1989).
- 33 F. Joliot-Curie, *Izv. AN SSSR ser. Fiz.*, 14, 64 (1952).
- 34 D. Frackowiak, A. Planner, R. M. Ion, K. Wiktorowicz, Synthesis Optical Properties and Applications of Near-Infrared Dyes in High Technology Fields, S. Daechne, 87 (1998).
- 35 E. Ben-Hur, Photodynamic Therapy: Basic Principles and Clinical Applications, Marcel Dekker, New York (1992).
- 36 C. Königstein, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 90, 141 (1995).
- 37 E. Malinka, G. Kamalov, S. Vodzinskii, V. Melnik, Z. Zhilina, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 90, 153 (1995).
- 38 K. Kalyanasundaram. M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, 77, 347 (1998).
- 39 G. P. Gurinovich, A. N. Sevchenko, K. N. Solov'ev, *Sov. Phys. Uspekhi*, 6 (1), 67 (1963).
- 40 A. Stern, H. Wenderlein, *Z. Phys. Chem.*, A176, 81 (1936).
- 41 A. A. Lamola, N. J. Turro, Energy Transfer and Organic Photochemistry, Interscience Publishers, New York (1969).
- 42 J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, *Plenum Press*, New York (1983).
- 43 T. Förster, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 2, 55 (1948).
- 44 J. M. Vanderkooi, A. Lerokomar, H. Nakamura, A. Martinosi, *Biochemistry*, 16, 1262 (1977).
- 45 W. Veatch, L. Stryer, *Mol. Biol.*, 113, 89 (1977).
- 46 N. Shaklai, J. Yguerabide, H. M. Ranney, *Biochemistry*, 16, 5585 (1977).

- 47 E. Katchalski-Katzir, I. Z. Steinberg, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 366, 44 (1981).
- 48 E. Haas, M. Wilchek, E. Katchalski-Katzir, I. Z. Steinberg, *Proc. Acad. Sci.*, 72, 1807 (1975).
- 49 A. Grinvald, E. Haas, I. Z. Steinberg, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 69, 2273 (1972).
- 50 D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21, 836 (1953).
- 51 V. Breuninger, A. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, 23, 40 (1973).
- 52 G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.*, 86, 401 (1986).
- 53 N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, California (1991).
- 54 J. R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon, "Introduction to Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems", *Advances in Chemistry Series*, 228 (1991).
- 55 R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 15, 155 (1964).
- 56 R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, 966 (1956).
- 57 R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, 979 (1956).
- 58 R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 26, 867 (1957).
- 59 R. A. Marcus, *J. Chem. Soc.*, 26, 872 (1957).
- 60 R. A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 29, 21 (1960).
- 61 R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43, 679 (1965).
- 62 M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muler, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382 (1993).
- 63 Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant, D. R. Klug, *J. Phys Chem. B*, 104, 1198 (2000).
- 64 A. E. Alexander, *J. Chem. Soc.*, 1813 (1937).
- 65 G. D. Scholes, *Chem. Phys.*, 275, 373 (2002).
- 66 N. Aratani, A. Osuka, H. S. Cho, D. Kim, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 3, 25 (2002).
- 67 H. Deng, H. Mao, Z. Lu, H. Xu, *Thin Solid Films*, 315, 244 (1998).
- 68 H. Deng, Y. Zhou, H. Mao, Z. Lu, *Synthetic Metals*, 92, 269 (1998).
- 69 J. Yang, Y. Chen, Y. Ren, Y. Bai, Y. Wu, Y. Jang, Z. Su, W. Yang, Y. Wang, B. Zao, T. Li, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 134, 1 (2000).

- 70 X. Yang, Z. Dai, A. Miura, N. Tamai, *Chem. Phys. Lett.*, 334, 257 (2001).
- 71 M. Kasha, R. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, 11, 371 (1965).
- 72 K. Kemnitz, N. Tamai, I. Yamazaki, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, 90, 5094 (1986).
- 73 D. L. Akins, H. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.*, 100, 5420 (1996).
- 74 D. L. Akins, S. Özçelik, H. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.*, 100, 14390 (1996).
- 75 D. C. Barber, R. Freitag-Beeston, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.*, 95, 4074 (1991).
- 76 M. Ravikant, D. Reddy, T. Chandrashekar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 61, 2103 (1991).
- 77 P. Leighton, J. A. Cowan, R. J. Abraham, J. K. Sanders, *J. Org. Chem.*, 53, 733 (1988).
- 78 C. A. Hunter, J. K. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5525 (1990).
- 79 J. Zimmermann, U. Siggel, J. Fuhrhop, B. Röder, *J. Phys. Chem. B*, 107 (25), 6019 (2003).
- 80 G. D. Reid, K. Wynne, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2000).
- 81 M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer – Part B. Experimental Techniques and Medium Effects*, Elsevier, Amsterdam (1988).
- 82 P. Foggi, L. Bussotti, F. R. Neuwahl, *Int. J. Photoenergy*, 3, 103 (2001).
- 83 G. Benkő, *Dynamics of Photoinduced Processes in Dye-Sensitized Nanocrystalline Semiconductor Films – Reactions in the Photoactive Part of the Grätzel Solar Cell*, Department of Chemical Physics, Lund University (2003).
- 84 G. W. Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Co., Singapore (1985).
- 85 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- 86 N. C. Santos, M. A. Castanho, *Biophysical J.*, 71, 1641 (1996).
- 87 A. J. Pereira, “Difusão Dinâmica de Luz Multifeixe”, *Dissertação para obtenção de grau de Mestre*, Universidade do Minho, Braga (2003).
- 88 A. Smekal, *Naturwissenschaften*, 11, 873 (1923).
- 89 C.V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature*, 121, 711 (1928).
- 90 G. Landsberg, L. Mandelstam, *Naturwissenschaften*, 16, 557 (1928).
- 91 L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films*, 219, 18 (1992).

- 92 T. Yoko, L. Hu, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films*, 283 (1996).
- 93 J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (3), 373 (1988).
- 94 M. Lin, H. Lindsay, D. Weitz, R. Ball, R. Klein, P. Meakin, *Universality of fractal Aggregates as Probed by Light Scattering*, Princeton University Press, Princeton (1989).
- 95 J. Martin, D. Schaefer, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (26), 2457 (1984).
- 96 A. H. Krall, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (4), 778 (1998).
- 97 L. Cipelletti, S. Manley, R. C. Ball, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 84 (10), 2275 (2000).
- 98 L. Cipelletti, L. Ramos, *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.*, 7, 228 (2002).
- 99 G. C. Fadda, D. Lairez, J. Pelda, *Phys. Rev. E*, 63 (6), art. n° 061405 (2001).
- 100 G. C. Fadda, D. Lairez, J. Pelda, *Physica A*, 304, 103 (2002).
- 101 M. D. Jabourov, Y. Grillon, J. Leblond, *Polymer Gels and Networks*, 3, 407 (1995).
- 102 H. B. Bohidar, S. Ghosh, *European Polymer J.*, 36, 2545 (2000).
- 103 D. J. S. Birch, C. D. Geddes, *Phys. Rev. E*, 62 (2), 2977 (2000).
- 104 E. Geissler, *Dynamic Light Scattering: the Method and some Applications*, 471-511, Clarendon Press, Oxford (1993).
- 105 T. Norisuye, M. Inoue, M. Shibayama, R. Tamaki, Y. Chujo, *Macromolecules*, 33 (3), 900 (2000).
- 106 S. Logothetidis, E. I. Meletis, G. Kourouklis, *J. Mater. Res.*, 14 (2) 436 (1999).
- 107 W. Spengler, R. Kaiser, A. N. Christensen, G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. B*, 17 (3), 1095 (1978).
- 108 G. M. Begun, C. E. Bamberger, *Appl. Spect.*, 43 (1), 134 (1989).
- 109 G. Hungerford, M. I. Ferreira, M. R. Pereira, J. A. Ferreira, A. F. Coelho, *J. Fluorescence*, 10 (3), 283 (2000).
- 110 M. M. G. Krishna, *J. Phys. Chem. A*, 103 (19), 3589 (1999).
- 111 G. Hungerford, J. A. Ferreira, *J. Lumin.*, 93 (2), 155 (2001).
- 112 K. Karukstis, A. Frazier, C. Loftus, A. Tuan, *J. Phys. Chem. B*, 102, 8163 (1998).
- 113 K. Flora, J. Brennan, *J. Phys. Chem. B*, 105, 12003 (2001).
- 114 A. I. Harianawala, R. H. Bogner, *J. Lumin.*, 79, 97 (1998).
- 115 A. I. Harianawala, R. H. Bogner, *J. Lumin.*, 79, 215 (1998).

- 116 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition, CRC Press, Boca Raton (1995).
- 117 T. Viseu, G. Hungerford, A. Coelho, M. Ferreira, *J. Phys. Chem. B*, 107, 13300 (2003).
- 118 C. Bunker, T. Bowen, Y. Sun, *Photochem. Photobiol.*, 58 (4), 499 (1993).
- 119 M. E. Oliveira, G. Hungerford, M. G. Miguel, H. D. Burrows, *J. Mol. Structure*, 563-564, 443 (2001).
- 120 G. Hungerford, E. M. Castanheira, M. E. Oliveira, M. G. Miguel, H. D. Burrows, *J. Phys. Chem. B*, 106, 4061 (2002).
- 121 S. Speiser, F. L. Chisena, *Appl. Phys. B*, 45, 137 (1988).
- 122 R. Winter, D. Hua, X. Song, W. Mantulin, J. Jonas, *J. Phys. Chem.*, 94, 2706 (1990).
- 123 B. Dunn, J. Zink, *J. Mater. Chem.*, 1, 903 (1991).
- 124 U. Narang, F. Bright, P. Prasad, *Appl. Spectroscopy*, 47 (2), 229 (1993).
- 125 U. Narang, R. Wang, P. Prasad, F. Bright, *J. Phys. Chem.*, 98, 17 (1994).
- 126 G. Hungerford, K. Suhling, J. Ferreira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 129, 71 (1999).
- 127 P. Innocenzi, H. Kozuka, T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids*, 201, 26 (1996).
- 128 G. Hungerford, M. R. Pereira, J. A. Ferreira, T. M. Viseu, A. F. Coelho, M. I. Ferreira, K. Suhling, *J. Fluorescence*, 12 (3/4), 397 (2002).
- 129 S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kiamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8607 (2003).
- 130 M. -C. Richoux, A. Harriman, *J. Chem. So. Faraday Trans.*, 78, 1873 (1982).
- 131 A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, 97, 6272 (1993).
- 132 A. Kay, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, 98, 952 (1994).
- 133 N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 29, 465 (1956).
- 134 N. Mataga, T. Kubota, *Molecular Interactions and Molecular Spectra*, Marcel Dekker, Inc., New York (1970).
- 135 I. Renge, *J. Phys. Chem. A*, 104, 7452 (2000).
- 136 Y. Chen, B. Zhang, J-G. Chen, D-Y. Huang, *Spectrochimica Acta A.*, 57, 2451 (2001).

- 137 M. Kępczyński, R. P. Pandian, K. M. Smith, B. Ehrenberg, *Photochem. Photobiol.*, 76, 127 (2002).
- 138 C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 94, 2319 (1994).
- 139 H. Weitman, S. Schatz, H. E. Gottlieb, N. Kobayashi, B. Ehrenberg, *Photochem. Photobiol.*, 73, 473 (2001).
- 140 V. Chirvony, A. van Hoek, V. Galievsky, I. Sazanovich, T. Schaafsma, D. Holten, *J. Phys. Chem. B*, 104, 9909 (2000).
- 141 S. Gentemann, C. J. Medforth, T. P. Forsyth, D. J. Nurco, K. M. Smith, J. Fajer, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7363 (1994).
- 142 B. Roeder, H. Wabnitz, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 1, 103 (1987).
- 143 P. Abós, C. Cartigas, S. Bertolotti, S. E. Braslavsky, P. Fors, K. Lang, S. Nonell, F. J. Rodrigues, M. S. Sesé, F. R. Trull, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 41, 53 (1997).
- 144 R. Rotomskis, G. Streckyte, S. Bagdonas, *J. Photochem. Photobiol B: Biology*, 39, 167 (1997).
- 145 R. Rotomskis, G. Streckyte, S. Bagdonas, *J. Photochem. Photobiol B: Biology*, 39, 172 (1997).
- 146 K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1975).
- 147 W. A. Eaton, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, 49, 985 (1968).
- 148 W. A. Eaton, J. Hofrichter, *Meth. Enzymol.*, 76, 175 (1981).
- 149 Z. Gryczynski, R. Paolesse, K. M. Smith, E. Bucci, *Biophys. Chem.*, 69, 71 (1997).
- 150 S. L. Dias, Y. Gushikem, E. S. Ribeiro, E. V. Benvenutti, *J. Electroanalytical Chem.*, 523, 64 (2002).
- 151 K König, H. Wabnitz, W. Dietel, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 8, 103 (1990).
- 152 G. Streckytė, R. Rotomskis, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 18, 259 (1993).
- 153 E. Rabinowitch, *Rev. Modern Phys.*, 16 (3/4), 226 (1944).
- 154 M. C. Marchi, S. Bilmes, R. Negri, *Langmuir*, 13 (14), 3665 (1997).
- 155 M. M. Yatskou, R. Koehorst, A. van Hoek, H. Donker, T. J. Schaafsma, B. Gobets, I. van Stokkum, R. van Grondelle, *J. Phys Chem. A*, 105, 11432 (2001).
- 156 J. Chen, O. Ikeda, *Electroanalysis*, 13 (13), 1076 (2001).
- 157 A. A. El-Awady, P. C. Wilkins, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, 24, 2053 (1985).

-
- 158 M. M. Puchalski, M. J. Morra, R. von Wandruszka, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 341 (1991).
- 159 T. Gauthier, E. Shane, W. Guerin, W. Steitz, C. Grant, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1162 (1986).
- 160 T. Viseu, "Sistemas Moleculares em meios Homogêneos e Nanoestruturados: Propriedades ópticas e espectroscópicas", Tese de Doutorado, Universidade do Minho, Braga (2003).
- 161 J. H. Brannon, D. Madge, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 62 (1980).
- 162 J. Kossanyi, D. Chahraoui, *Int. J. Photoenergy*, 2, 9 (2000).
- 163 W. Bueno, J. Boodts, L. Degreve, F. Leone, *Química Geral*, McGraw-Hill, Brasil, S. Paulo (1978).
- 164 W. I. White, *The Porphyrins. Physical Chemistry: Part C, Vol V*, Ed. David Dolphin, Academic Press, NY (1978).
- 165 T. H. Tran-Thi, J. F. Lipskier, D. Houde, C. Pépin, E. Keszei, J. P. Jay-Gerin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (15), 2129 (1992).
- 166 T. Fournier, Z. Liu, T. H. Tran-Thi, D. Houde, N. Brasseur, C. La Madeleine, R. Langlois, J. E. van Lier, D. Lexa, *J. Phys. Chem. A*, 103, 1179 (1999).
- 167 S. Agirtas, R-M. Ion, O. Bekaroglu, *Materials Sci. Eng. C*, 7, 105 (2000).
- 168 T. H. Tran-Thi, C. Desforge, C. Thiec, S. Gaspard, *J. Phys. Chem.*, 93, 1226 (1989).